ORSAY
N° d'ordre :

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

par

Philippe GUEDENEY

ETUDE DE LA THERMODIFFUSION DE L'OXYGENE DANS (UCe) O_{2-x}

Soutenue le 23 juin 1982, devant la Commission d'Examen

MM. GERDANIAN Président

KLEITZ

PAPON

PATTORET

UNIV.
LIBRARY
IOWA

ORSAY
N° d'ordre :

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

par

Philippe GUEDENEY

ETUDE DE LA THERMODIFFUSION DE L'OXYGENE DANS (UCe) O_{2-x}

Soutenue le 23 juin 1982, devant la Commission d'Examen

MM. GERDANIAN Président

KLEITZ

PAPON

PATTORET

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, dans la Section d'Etudes et de Fabrication des Combustibles Avancés.

Je suis reconnaissant à MM. PASCARD et COMBETTE d'avoir bien voulu me proposer cette étude.

J'exprime ma profonde gratitude à M. le Professeur P. GERDANIAN pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le Jury de cette thèse.

Que MM. les Professeurs KLEITZ et PAPON soient remerciés d'avoir bien voulu juger ce mémoire.

Monsieur PATTORET a suivi cette étude tout au long de sa réalisation, malgré d'importants problèmes de santé. Sans ses nombreux conseils et encouragements, ce travail n'aurait certainement jamais été achevé.

Je voudrais souligner l'agréable et fructueuse collaboration de MM. DUCROUX et JEAN-BAPTISTE.

Je tiens enfin à remercier l'ensemble du personnel des laboratoires pour leur aide indispensable.

S O M M A I R E

	Page
I . INTRODUCTION	1
I.1. AVANT-PROPOS.	1
I.2. HISTORIQUE DES ETUDES DE THERMOMIGRATION.	3
I.3. PROPRIETES COMPAREES DE $(UCe)O_2$ ET $(UPu)O_2$.	5
II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	9
II.1. PRINCIPE DE L'ETUDE EXPERIMENTALE.	9
II.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS D'$(UCe)O_2$.	10
II.2.1. Fabrication - Frittage.	10
II.2.2. Qualité des produits obtenus.	10
II.2.3. Elaboration des échantillons à différents O/M.	13
II.3. Four à gradient thermique de température.	15
II.3.1. Obtention d'un gradient de température.	15
II.3.2. Appareillage.	15
II.3.3. Géométrie des échantillons - Gainage.	25
II.4. Cinétique de redistribution.	28
II.4.1. Principe de la mesure par pile électrochimique.	28
II.4.2. Correction de cellule anisotherme.	29
II.5. Analyse du profil de concentration en oxygène.	31
II.5.1. Mesure électronique - Montage et étalonnage.	31
II.5.2. Echantillonnage.	31

III. THEORIE DE LA MIGRATION SOUS GRADIENT THERMIQUE EN PHASE SOLIDE. 37

III.1. DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE 37

III.2. DEFINITION DE LA CHALEUR DE TRANSPORT Q. 38

III.2.1. Système thermodynamique. 38

III.2.2. Critique de la détermination de Q par la formule $\ln x = \frac{Q}{RT} + A$ 41

III.3. ELECTROTRANSPORT - INFLUENCE DU GAINAGE METALLIQUE. 44

III.3.1. Formalisme. 44

III.3.2. Oxyde non gainé soumis à un gradient thermique. 45

III.3.3. Oxyde gainé de métal et soumis à un gradient thermique. 45

III.4. CALCUL DE L'EVOLUTION DU PROFIL D'OXYGENE AU COURS DU TEMPS. 47

IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX. 51

IV.1. MESURE DES PROFILS DE TEMPERATURE. 51

IV.1.1. Description de l'expérience d'étalonnage. 51

IV.1.2. Profil obtenu sans four à image. 51

IV.1.3. Profils obtenus avec le four à image et le four inférieur. 53

IV.2. MESURE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION CHIMIQUE DE L'OXYGENE DANS $(U_{0.7}Ce_{0.3})O_{2-x}$. 56

IV.3. REDISTRIBUTION DE L'OXYGENE SOUS GRADIENT THERMIQUE. 61

IV.3.1. Description d'une expérience. 61

IV.3.2. Résultats. 62

V . INTERPRETATION 69

V.1. INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR $UCeO_{2-x}$ *(LITTERATURE).* 69

V.1.1. Chaleur de transport, influence du gainage. 69

V.1.2. Vérification de l'ordre de grandeur de $\tilde{D}$ *- Etat stationnaire.* 71

V.2. VALEURS DE Q POUR $(UPu)O_{2-x}$ *- COMPARAISON AVEC* $(UCe)O_{2-x}$. 73

V.2.1. Valeurs de Q pour $(UPu)O_{2-x}$. 76

V.2.2. Comparaison $(UPu)O_{2-x}/(UCe)O_{2-x}$. 81

VI. CALCUL DE THERMOMIGRATION DANS $(UPu)O_{2-x}$. 83

VI.1. CALCUL DE THERMOMIGRATION EN GEOMETRIE CYLINDRIQUE. 83

VI.2. APPLICATION AUX EXPERIENCES L. 84

VII. CONCLUSION 87

ANNEXES 89

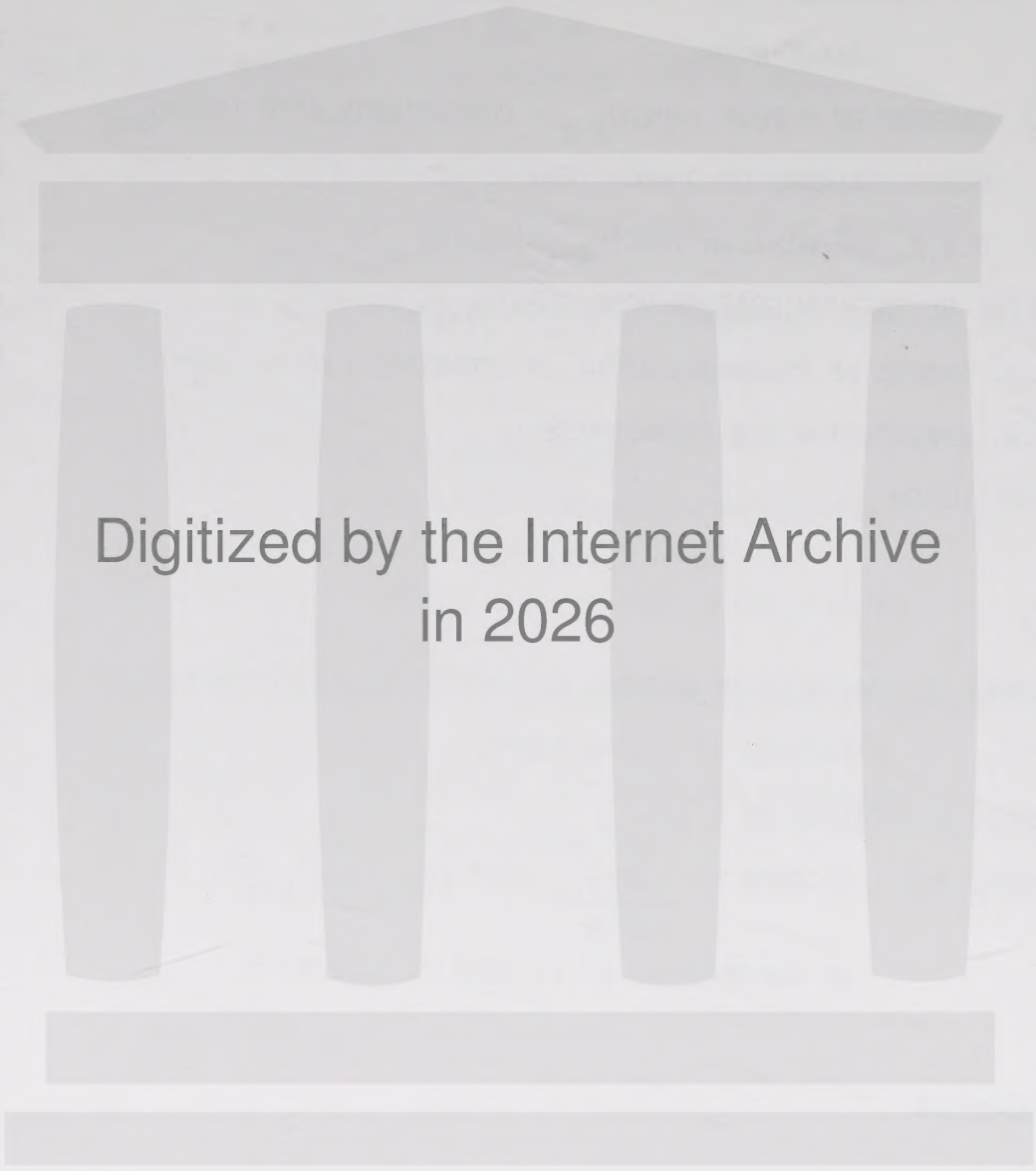
ANNEXE I : CONTROLE ET MESURES DES PRESSIONS PARTIELLES D'OXYGENE DE L'ATMOSPHERE. 89

ANNEXE II : CALCUL DE $R\,[\theta]$. 93

ANNEXE III : VALEURS DE $\frac{1}{2}\frac{\partial \ln P_{O2}}{\partial \ln x}$ *POUR* $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$ 95

EN FONCTION DE LA VALENCE DU PLUTONIUM

BIBLIOGRAPHIE 97


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543523_0038

I. INTRODUCTION

I.1. AVANT-PROPOS

L'oxyde mixte d'uranium et de plutonium $(UPu)O_{2-x}$ lacunaire en oxygène est utilisé comme combustible dans les réacteurs nucléaires de la filière à neutrons rapides (Type Phénix).

Ce combustible se présente sous la forme de pastilles d'$(UPu)O_{2-x}$ fritté empilées dans les gaines d'acier inoxydable pour former les aiguilles fissiles. L'ensemble de toutes ces aiguilles, groupées en "assemblages", forme le coeur du réacteur refroidi par une circulation de sodium liquide.

L'oxyde $(UPu)O_2$ est un matériau de faible conductibilité thermique [1, 2, 3]. De ce fait, il existe un gradient thermique important entre le coeur et la périphérie des aiguilles de combustible. Ce gradient, qui peut atteindre 6000°C/cm, provoque de profondes modifications de la structure du combustible. De plus, les espèces chimiques présentes - oxygène, uranium, plutonium et produits de fission - se redistribuent.

Par suite de la forte dépendance des propriétés physico-chimiques de l'oxyde $(UPu)O_{2-x}$ avec le potentiel d'oxygène $\overline{\Delta G_{O_2}} = RT \ln P_{O_2}$ et la température, il est nécessaire de bien connaître le sens et le mécanisme de redistribution de l'oxygène sous gradient thermique. L'oxygène migre très rapidement et joue un rôle essentiel dès le début de vie du combustible. En particulier, la conductibilité thermique dépend de l'écart à la stoechiométrie de l'oxyde et ceci affecte le profil de température du combustible en pile.

Par ailleurs, la connaissance du profil d'oxygène est un préalable indispensable à toute prévision de redistribution des cations. Un enrichissement de plutonium vers le centre de l'aiguille peut favoriser une fusion à coeur de l'oxyde, évènement que les règlements de sûreté nucléaire interdisent.

La connaissance du potentiel d'oxygène est également indispensable à la bonne compréhension des mécanismes de corrosion éventuels à l'interface oxyde-gaine.

On comprend dès lors la nécessité d'étudier le phénomène soit au moyen d'irradiations spéciales, soit par des études en laboratoire. C'est dans ce contexte que s'inscrit l'objet du présent travail, qui est l'étude de la redistribution de l'oxygène dans l'oxyde $(UCe)O_{2-x}$ sous gradient thermique. Le plutonium est ici simulé par le cérium, élément chimiquement proche du plutonium mais non radioactif.

L'originalité du dispositif utilisé est de permettre le suivi en continu de la cinétique de migration de l'oxygène sous gradient thermique par une technique de pile électrochimique. Ceci présente l'avantage de mesurer directement l'évolution du potentiel d'oxygène μ_{O_2} en partie froide de l'oxyde et de déterminer le temps d'établissement de l'état stationnaire.

Une méthode de dépouillement après trempe, utilisant la même technique électrochimique permet en outre, de connaître le profil de concentration en oxygène.

Un modèle de thermodiffusion en phase solide, reposant sur le formalisme de la thermodynamique des processus irréversibles (T.P.I.) a été utilisé pour l'exploitation des cinétiques expérimentales et des profils de redistribution de l'oxygène.

I.2. HISTORIQUE DES ETUDES DE THERMOMIGRATION

Le phénomène de thermomigration, également nommé thermodiffusion ou diffusion thermique, qui consiste en une redistribution des constituants d'un système sous l'effet d'un gradient de température, a initialement été découvert dans les solutions aqueuses par LUDWIG [4] en 1856, puis par SORET [5] en 1879.

Dans les gaz, l'existence du phénomène fut prédite par ENSKOG [6] et CHAPMAN [7] au moyen de la théorie cinétique des gaz, puis vérifiée expérimentalement par CHAPMAN et DOOTSON [8]. La possibilité d'exploiter cet effet pour la séparation des isotopes gazeux ou pour purifier les gaz a donné lieu à de nombreux travaux expérimentaux.

En phase solide, les premiers travaux ont porté sur les halogénures ; des expériences ont ensuite été effectuées pour déterminer la chaleur de transport de métaux purs, ainsi que celle de solutés interstitiels dans les métaux [9]. Au point de vue théorique, la thermodynamique des processus irréversibles a fourni un formalisme utile à la compréhension du phénomène. Des modèles atomiques simples, basés sur le concept de saut de l'atome passant par un état activé, ont tout d'abord été élaborés [10], [11], mais un tel formalisme rend mal compte de l'ensemble des résultats expérimentaux [12]. Une autre démarche consiste à prendre en compte les interactions entre les défauts ponctuels et les "agents caloporteurs" - électrons ou trous, phonons - [13].

Les problèmes de migration dans le combustible $(UPu)O_{2\pm x}$ et dans $UO_{2\pm x}$ ont donné lieu à un très grand nombre d'études à caractère généralement technologique [14]. En ce qui concerne la migration de l'oxygène, plusieurs interprétations différentes ont été avancées.

La première prévision de redistribution de l'oxygène a été faite par RAND et ROBERTS [15] en 1965. Le mécanisme proposé par MARKIN, RAND et ROBERTS (MRR) est un transport par la voie gazeuse au moyen du mélange CO/CO_2. Le gaz chemine dans les fissures et les porosités interconnectées ; le solide se met en équilibre avec le gaz dont la pression partielle PO_2 d'oxygène n'est fonction que de la température (le rapport CO/CO_2 étant supposé constant). Connaissant les variations du potentiel d'oxygène $\Delta\overline{GO_2} = RT \text{ Log } PO_2$ de l'oxyde en fonction de la température et de la stoechiométrie, on peut montrer que l'oxygène migre vers les basses températures pour les oxydes sous-stoechiométriques, et vers les hautes températures pour les oxydes sur-stoechiométriques [16].

Ces prévisions, sur le sens de redistribution ont été confirmées par les travaux d'AITKEN et FRYXELL sur UO_{2+x} [17] [18], CHRISTENSEN sur $UO_{2\pm x}$ [19] [20], AITKEN sur $(UPu)O_{2-x}$ [21], ADAMSON et CARNEY pour UO_{2+x}, $(UPu)O_{2+x}$ [22] [23]. DUCROUX sur UO_{2+x} [50].

AITKEN [24] [25] a développé un modèle de flux cyclique qui utilise également le transport en phase gazeuse mais en tenant compte de la diffusion en phase solide. Un état stationnaire s'établit entre le flux de diffusion dû aux gaz et le flux d'oxygène en phase solide. Dans ce modèle, comme le souligne OLANDER [26], la diffusion dans l'état solide tend à réduire le gradient de concentration en oxygène résultant du transfert en phase gazeuse mais ne peut produire un effet de thermomigration dans le solide.

Plus récemment, des travaux ont été entrepris par SARI, BOBER et SCHUMACHER dans $(UPu)O_{2\pm x}$ [27] [28] [29] [30] [31]. Les résultats obtenus ne sont pas en contradiction avec ceux des publications antérieures mais le transport de l'oxygène est expliqué sur la base de la diffusion thermique à l'état solide, au moyen de lacunes et d'interstitiels sans tenir compte du transport en phase vapeur. D'après les expériences effectuées, la chaleur de transport Q^* mesurée est fonction de la valence du plutonium (en - x) ou de l'uranium (en + x) [32]. L'influence de l'effet thermoélectrique sur la chaleur de transport a également été prise en compte [33].

D'autres modèles de thermomigration en phase solide ont été avancés par NORRIS [34] et SUGISAKI et al [35].

I.3. PROPRIETES COMPAREES DE $(UPu)O_2$ et $(UCe)O_2$.

Les oxydes PuO_2 et CeO_2 stoechiométriques possèdent la même structure fluorine du type CaF_2 (Figure 1), avec des paramètres cristallins très voisins: 5,396 Å pour PuO_2 [36] et 5,410 Å pour CeO_2 [37].

Les cations se trouvent soit dans un état trivalent, soit dans un état tétravalent dans ces oxydes. Les diagrammes de phase Pu-O [38] et Ce-O [39] (Figures 2 et 3) possèdent certains traits communs :

- on note principalement la présence d'une phase étendue MO_{2-x} au-dessus de 650°C.
- au-dessous, il existe une zone biphasée de MO_{2-x} et du premier oxyde sous-stoechiométrique stable.

L'oxyde d'uranium UO_2 cristallise également dans une structure du type fluorine (paramètre 5.470 A)/ 40 /.Cet oxyde s'accommode d'importants écarts à la stœchiométrie,surtout dans le domaine sur-stoechiométrique(figure 4).

Les oxydes mixtes $(U_{1-y},My)O_2$ avec M = Pu [42] [43] ou Ce [44] forment une solution solide continue entre UO_2 et MO_2. Il existe un large domaine monophasé d'existence d'oxydes non-stoechiométriques (figures 5 et 6), dont l'étendue croît avec la température.

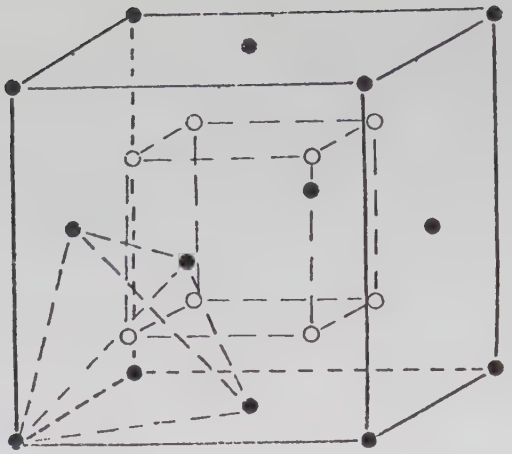
Dans ce domaine, le potentiel d'oxygène $\Delta\overline{G_{O_2}} = \Delta\overline{H_{O_2}} - T\Delta\overline{S_{O_2}}$ varie avec la stoechiométrie. Les variations de $\Delta\overline{G_{O_2}}$ sont très comparables pour $(UPu)O_{2-x}$ et $(UCe)O_{2-x}$ (Voir chapitre II.5.1.).

On admet généralement pour le domaine sous-stoechiométrique que le défaut majoritaire est constitué par la lacune d'oxygène, tandis que dans le domaine sur-stoechiométrique il s'agit d'interstitiels d'oxygène.

Néanmoins, pour des écarts importants à la stœchiométrie ces défauts ne peuvent être considérés comme isolés, ils interagissent pour former des complexes. Différents modèles basés sur des méthodes de diffraction de neutrons [45], ou de mesure de densité ou de paramètres cristallins, ont été avancés [46, 47, 48].

Cette structure particulière de défauts entraîne une mobilité beaucoup plus importante pour l'oxygène que pour les atomes métalliques, à la différence d'autres oxydes tels FeO ou NiO. Le coefficient de diffusion chimique $\tilde{D}$ de l'oxygène est du même ordre de grandeur pour $(UCe)O_{2-x}$ que pour $(UPu)O_{2-x}$ (voir chapitre IV.2), ce qui constitue une analogie importante pour les phéno-

FIGURE 1



o oxygène
● cation

STRUCTURE FLUORITE

FIGURE 2

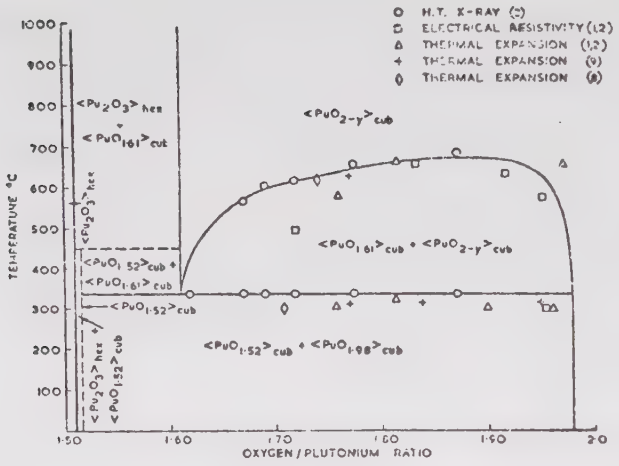


DIAGRAMME DE PHASE Pu-O

FIGURE 3

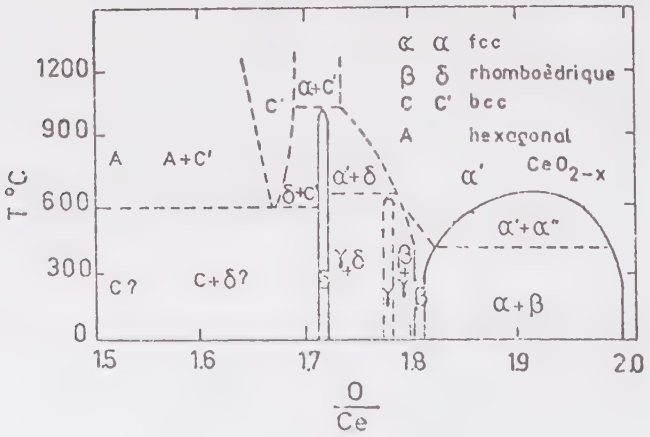


DIAGRAMME DE PHASE Ce-O

FIGURE 4

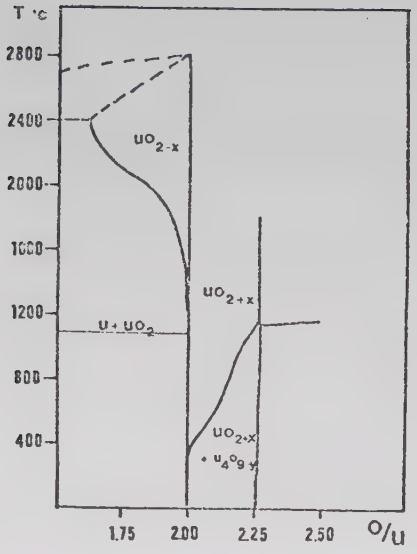


DIAGRAMME DE PHASE U-O

FIGURE 5

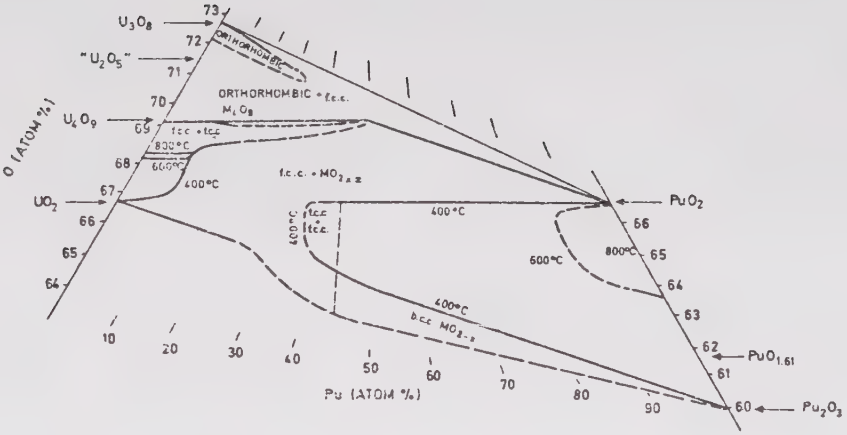


DIAGRAMME DE PHASE U-Pu-O A 400,600 ET 800°C

FIGURE 6

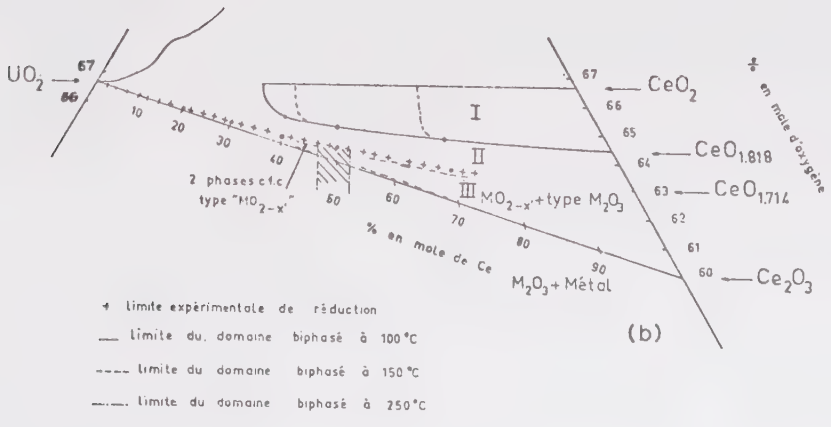


DIAGRAMME DE PHASE U-Ce-O

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. PRINCIPE DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

Le principe de l'étude consiste à déterminer le profil de concentration de l'oxygène dans un échantillon de $(UCe)O_{2-x}$, initialement homogène et soumis pendant une durée donnée à un gradient thermique connu. L'originalité de la méthode réside dans le suivi en continu de la cinétique de migration de l'oxygène en partie froide, au moyen d'une jauge électrochimique qui mesure directement l'évolution du potentiel d'oxygène μ_{O_2}.

La réalisation du gradient thermique longitudinal s'effectue en plaçant la partie supérieure de l'échantillon cylindrique dans la zone focale d'un four à image.

Dans la mesure du possible les expériences ont été menées en maintenant le bilan d'oxygène constant. Pour limiter l'évaporation*, nous avons opéré à des températures peu élevées (1400°C en partie chaude). Afin d'éviter toute oxydation l'enceinte a été réalisée selon des techniques d'ultra vide (joints métalliques) et les expériences ont été effectuées sous balayage de gaz inerte purifié en eau et en oxygène.

Les principaux paramètres de l'étude sont la température, le gradient thermique, l'écart à la stœchiométrie, la durée de l'expérience. L'influence du gainage métallique a également été examinée.

* et la formation de composés intermétalliques avec le métal de gainage(Pt)

II.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS D'$(UCe)O_2$

II.2.1. Fabrication - Frittage

L'élaboration des composés $(UCe)O_2$ a été effectuée par la méthode de frittage des poudres, pour laquelle le laboratoire est particulièrement équipé. Toutes les manipulations ont été effectuées en boîtes à gants, sous atmosphère d'argon purifié (≅ 100 ppm de teneur en eau et en oxygène). Les poudres UO_2 et CeO_2 sont tout d'abord pesées de façon à obtenir le rapport Ce/(U+Ce) désiré. Ces poudres sont alors mélangées durant cinq heures dans une jarre en rotation remplie de billes d'uranium métallique. Les quantités mélangées ne peuvent être inférieures à 100 g. Le mélange ainsi obtenu est pastillé par compression uniaxiale à l'aide d'une presse hydraulique à double effet réglée à 5 T/cm^2. Les pastilles cylindriques sont frittées sous Ar/H_2 10 % pendant cinq heures à 1750°C. A la suite de ce traitement les échantillons peuvent comporter de légères inhomogénéités (à l'échelle de 10 µm). Pour pallier cet inconvénient, les pastilles sont broyées et tamisées, puis la poudre obtenue est à nouveau pressée et frittée.

II.2.2. Qualité des produits obtenus

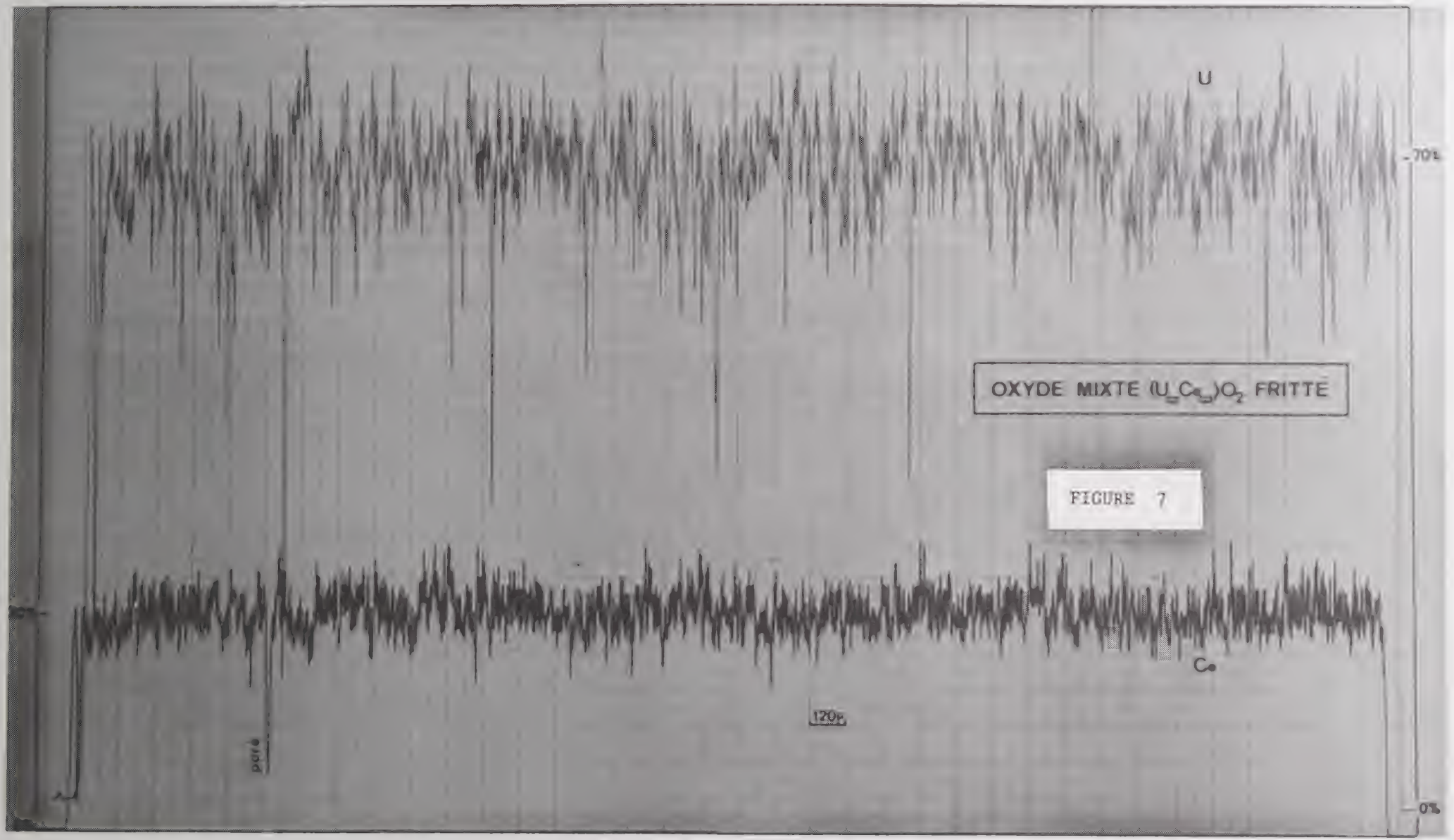
Nous avons élaboré un lot de pastilles d'oxyde mixte $(UCe)O_2$ de rapport Ce/(U+Ce)égal à 30 % molaire. La densité, mesurée par méthode hydrostatique, atteint 95 % de la densité théorique. Un examen effectué par microanalyse X grâce à une microsonde électronique CAMECA a montré une excellente homogénéité en cations des échantillons, tant dans le sens longitudinal que le sens radial.(Fig. 7.)

Le résultat du dosage du cérium ainsi que l'analyse par spectrométrie à étincelles sont consignés ci-dessous :

Al	B	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Si	Sn	Zn	Zr
<20	<0,9	< 4	130	< 10	1500	20	900	< 10	< 5	15	< 5	non déc.	<30

Analyse en ppm massiques

Tableau 1.



OXYDE MIXTE $(U_{0,8}Ce_{0,2})O_2$ FRITTE

FIGURE 7

Ce % atomiques	% massique calculé	% massique mesuré
30	17,45	$17,0 \pm 0,5$

Tableau 2

II.2.3. Elaboration des échantillons à différents O/M

Les échantillons de $(UCe)O_{2-x}$ s'oxydent facilement quand ils sont conservés à l'air. Pour préparer un oxyde sous-stoechiométrique on réalise un traitement thermique sous un gaz oxydo-réducteur (mélange H_2/H_2O). En effet, le rapport PH_2/PH_2O étant fixé, la pression partielle d'oxygène du gaz est imposée, pour une température donnée. Cette pression est celle de l'équilibre:

$$H_2O \rightleftarrows H_2 + 1/2\ O_2 \quad \text{avec } PO_2 = K(T)\ \left(\frac{PH_2O}{PH_2}\right)^2$$

L'échantillon d'oxyde se met en équilibre avec la phase gazeuse et acquiert un certain écart à la stoechiométrie. L'étalonnage $PO_2 = f(T,O/M)$ étant connu (cf.Ch.II.4-3) pour l'oxyde étudié il est possible d'imposer le O/M souhaité en ajustant soit :

- la température : le rapport H_2O/H_2 est fixé et l'on fait varier la température de l'échantillon
- le rapport H_2/H_2O, à température fixée. Ceci est possible grâce à un dispositif de pompe et de jauge électrochimiques (Annexe I).

Ces deux procédés sont explicités sur la figure 9 . En fin de traitement les échantillons sont trempés, la nacelle étant rapidement sortie du four et amenée dans la partie froide du tube de quartz.

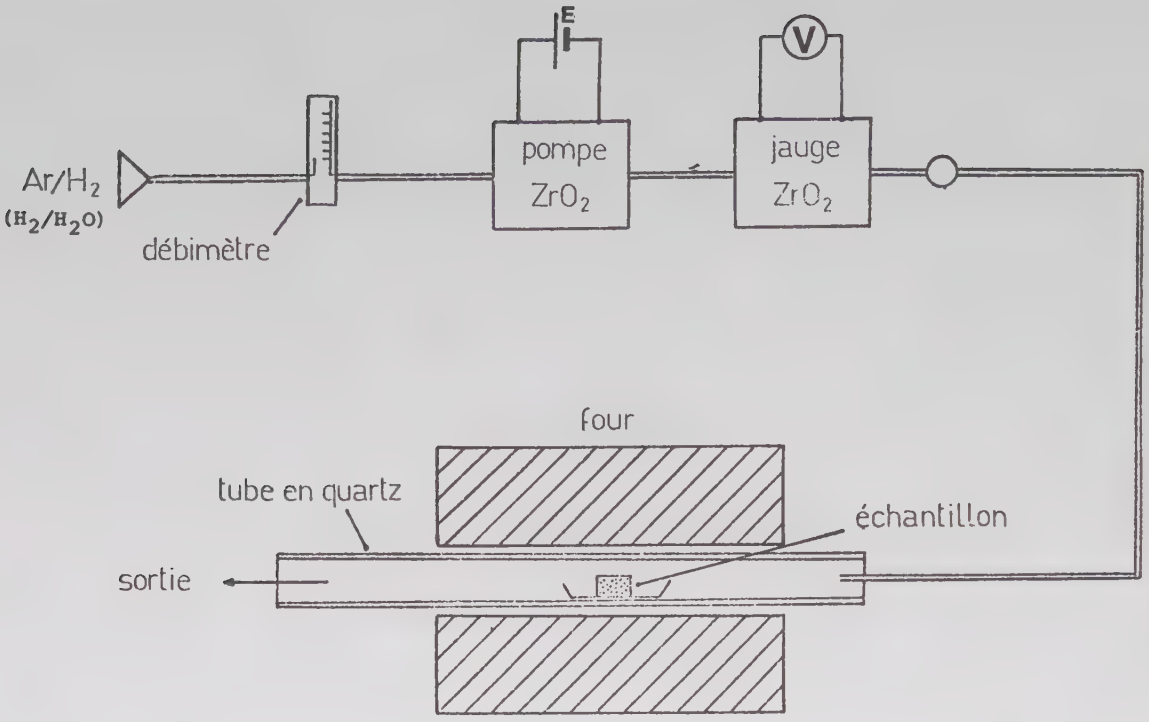


FIGURE 8 dispositif d'oxydo-réduction des échantillons

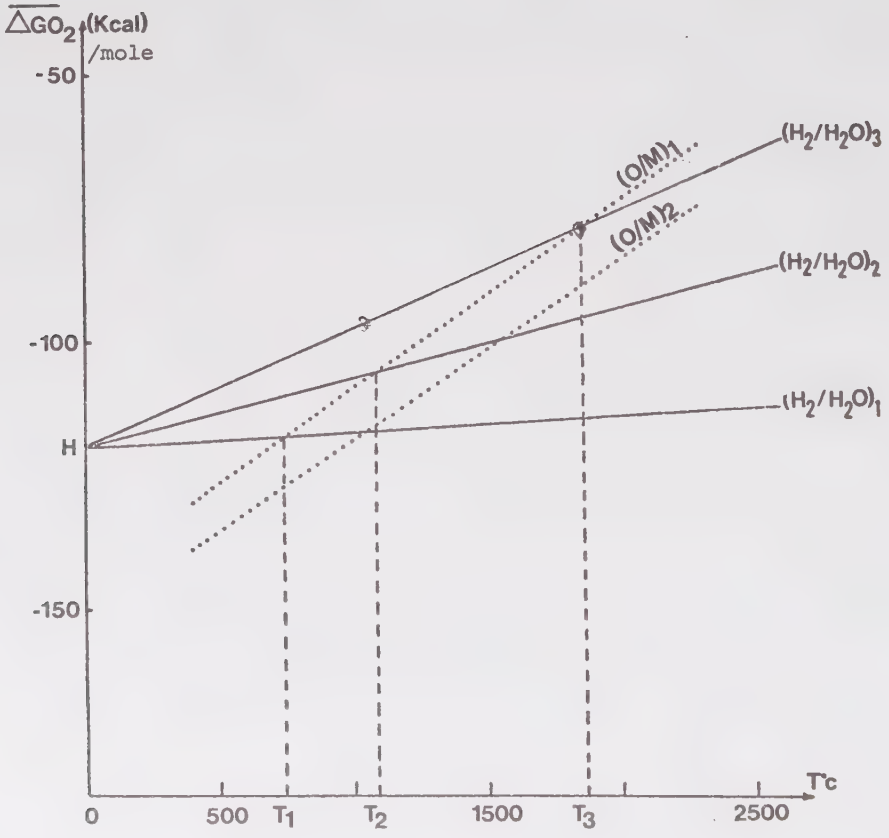


FIGURE 9 oxydo-réduction des échantillons
schéma de principe

II.3. FOUR A GRADIENT THERMIQUE ET APPAREILLAGE

II.3.1. Obtention d'un gradient de température.

Le flux de chaleur nécessaire à l'obtention du gradient de température est réalisé par chauffage de la partie supérieure des échantillons au moyen d'un four à image (FAI). Cet appareil a été mis au point au laboratoire des ultra-réfractaires à Odeillo [49].

La source lumineuse est constituée d'une lampe à arc au xénon d'une puissance de 6,5 kW ; cette lampe est placée à l'un des foyers d'un miroir ellipsoïdal. Le rayonnement se concentre au second foyer où l'on place l'échantillon. La partie du rayonnement qui n'est pas transmise directement par ce miroir est récupérée par un miroir hémisphérique centré sur l'arc, et renvoyée ainsi vers le second foyer (figure 10).

Le refroidissement des miroirs est assuré par une circulation d'eau dans un chemisage réalisé sur la face externe des miroirs, tandis que de l'air est aspiré à plusieurs mètres/secondes au sommet du dispositif pour refroidir la lampe.

Grâce à ce dispositif on peut obtenir une tache focale d'un diamètre de 8 mm environ, dont la répartition en énergie est sensiblement gaussienne. L'intérêt de ce type de chauffage est d'obtenir ponctuellement des températures élevées (jusqu'à 2500°C environ), sans perturbation électrique. En contrepartie, il s'agit d'un dispositif lourd et assez encombrant, et qui impose un positionnement précis de l'échantillon. L'appareillage des expériences (thermocouples en particulier) est toujours assez délicat.

II.3.2. Appareillage

Pour réaliser un gradient thermique longitudinal, il suffit de placer une des extrémités de l'échantillon cylindrique en coïncidence avec la tache focale du four à image, l'autre extrémité étant maintenue à température constante par l'intermédiaire d'un four auxiliaire.

A l'intérieur de ce four une mini-jauge à électrolyte solide (ThO_2, Y_2O_3) permet de déterminer l'activité de l'oxygène en partie froide.

Cette installation, déjà utilisée pour l'étude de la thermomigration de l'oxygène dans UO_{2+x} [50], a été modifiée de façon à améliorer la thermique du dispositif.

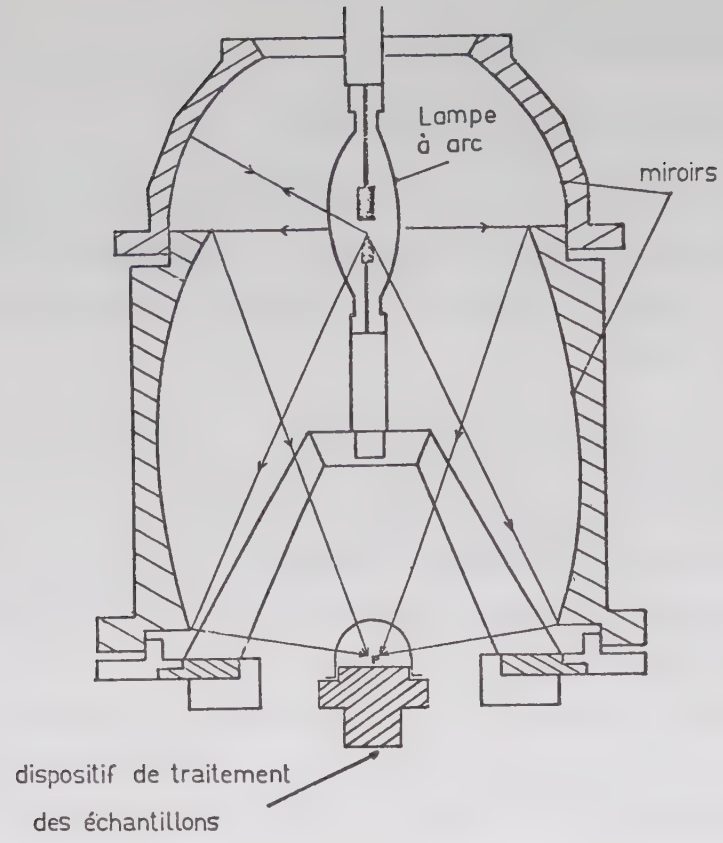


FIGURE 10 four à image

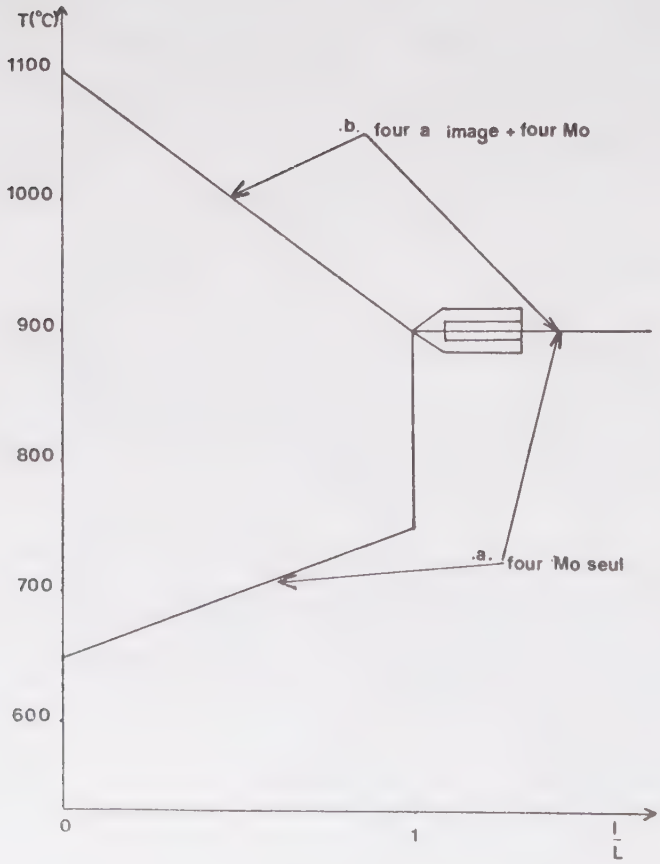


FIGURE 11

THERMIQUE DU

PRECEDENT MONTAGE

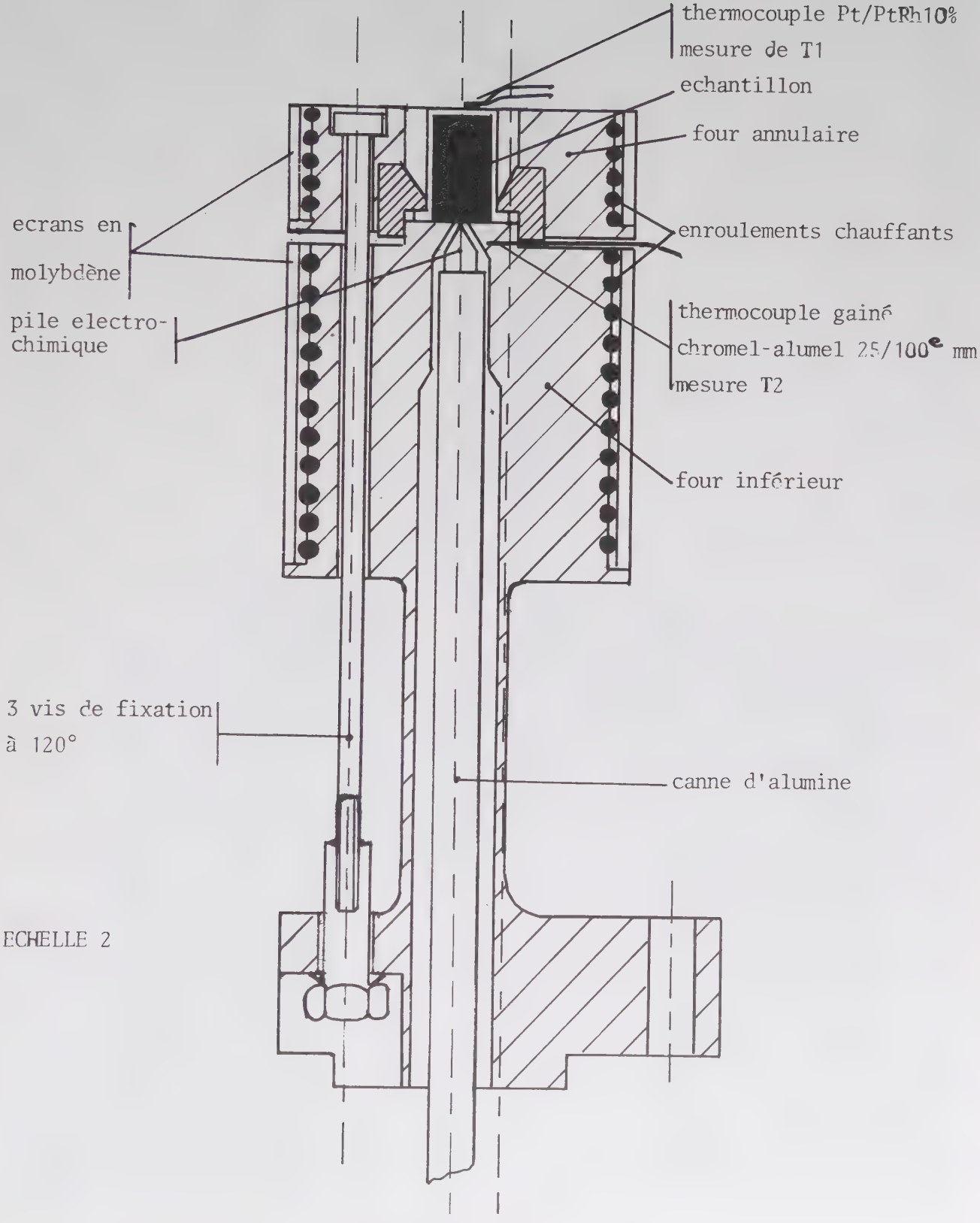


FIGURE 12 PORTE-ECHANTILLON

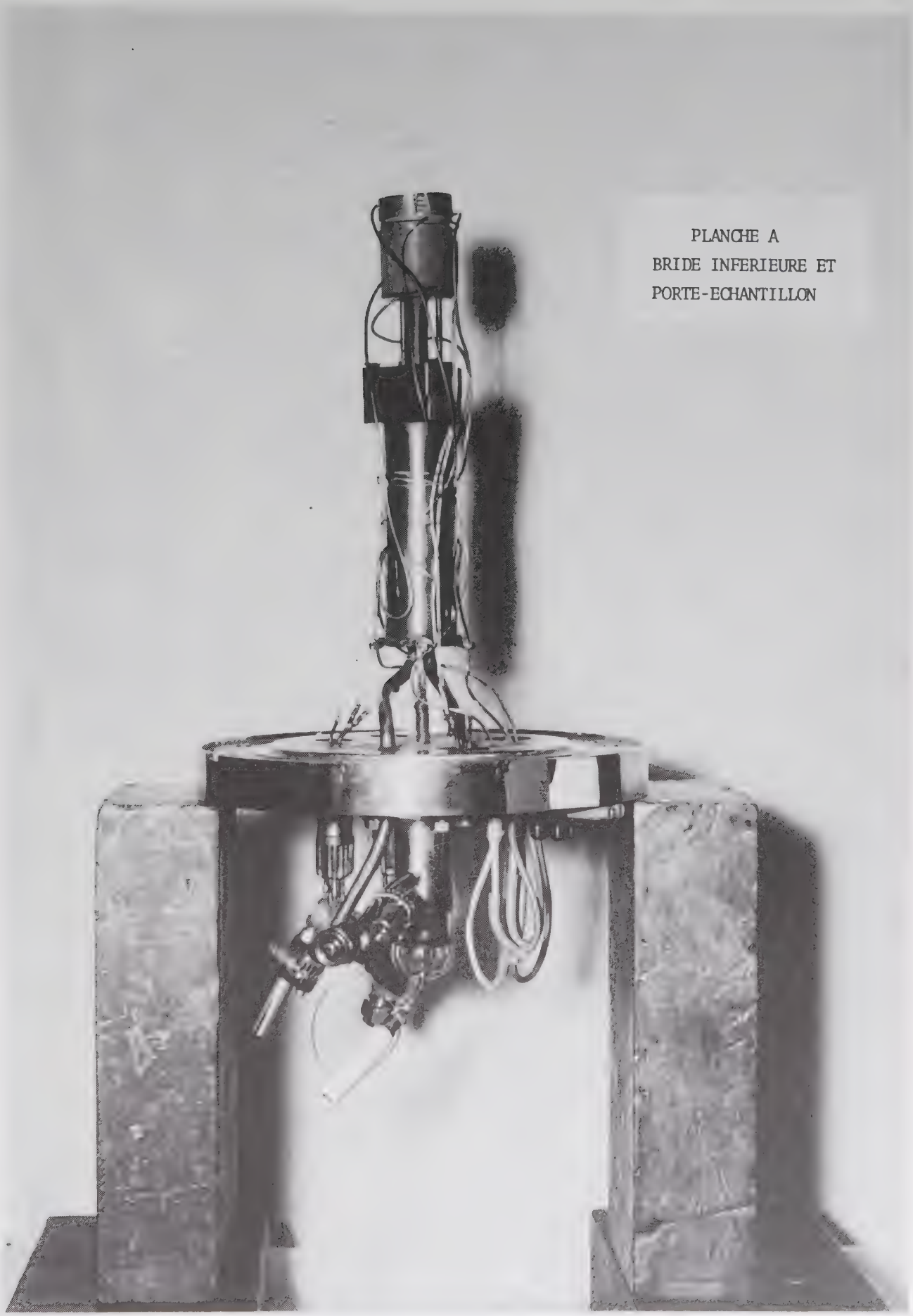


PLANCHE A
BRIDE INFERIEURE ET
PORTE-ECHANTILLON

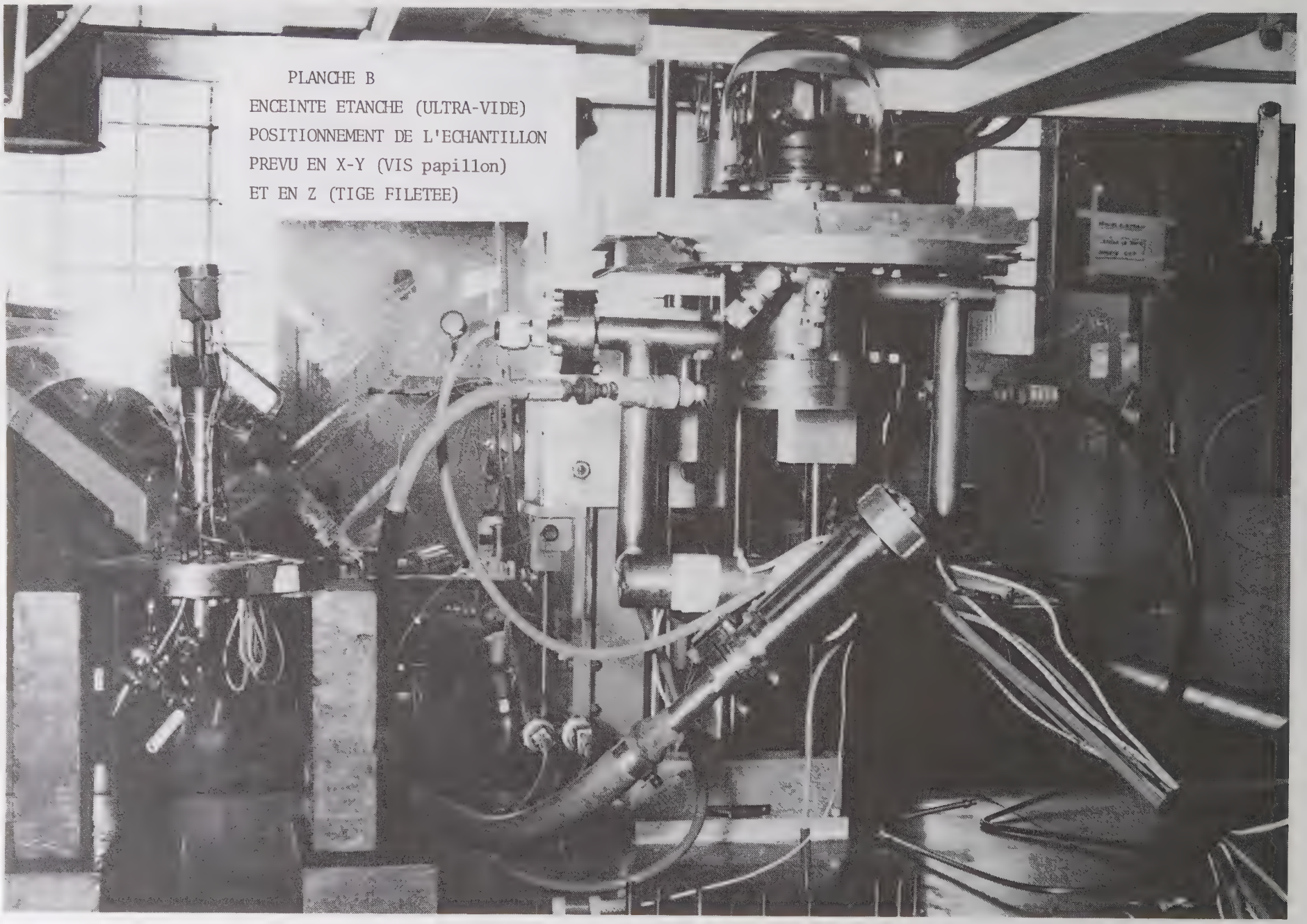


PLANCHE B

ENCEINTE ETANCHE (ULTRA-VIDE)

POSITIONNEMENT DE L'ECHANTILLON

PREVU EN X-Y (VIS papillon)

ET EN Z (TIGE FILETEE)

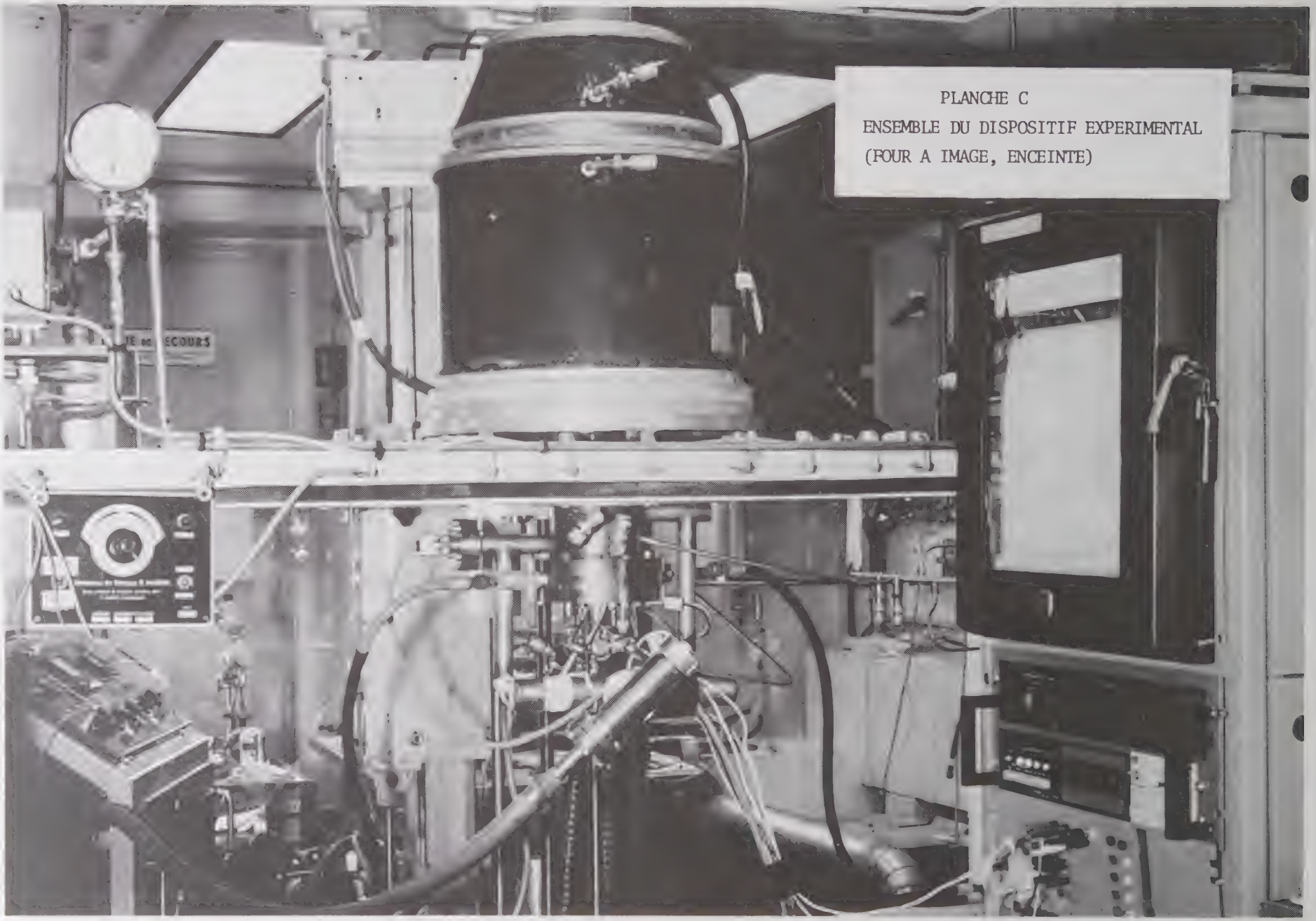


PLANCHE C

ENSEMBLE DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

(FOUR A IMAGE, ENCEINTE)

En effet le précédent montage ne permettait pas de mesurer la stoechiométrie de l'échantillon in situ avant imposition du gradient thermique. L'échantillon, n'étant chauffé que par le four inférieur présentait un gradient thermique inversé, ainsi qu'une chute de température au contact du four inférieur-échantillon (figure 11), ce qui ne permettait pas une mesure correcte au moyen de la jauge électrochimique.

Le problème a été résolu grâce à l'adjonction d'un four annulaire autour de l'échantillon (figure 12). Les deux fours sont en molybdène, les éléments chauffant sont de type Thermocoax. Le chauffage combiné du four inférieur et du four annulaire permet de réaliser un profil thermique quasi-isotherme dans l'échantillon.(≅ 800°C) (Voir IV-1).

Le montage est entouré d'un chemisage refroidi par circulation d'eau. Une coupole de verre au travers de laquelle passe le rayonnement issu de la lampe à arc isole l'enceinte de l'extérieur. Soulignons que l'ensemble du dispositif est de type ultra-vide (tous les joints sont métalliques), ceci afin de prévenir toute fuite, qui se traduirait par une variation de stoechiométrie de l'échantillon.

Les expériences ont été réalisées sous balayage d'argon purifié par un tamis moléculaire et un élément titane-zirconium chauffé. Le gaz est contrôlé en sortie par une jauge électrochimique à gaz.

II.3.3. Géométrie des échantillons-gainage.

Compte-tenu de la caustique du miroir du four à image, le diamètre des échantillons ne doit pas être trop important si l'on veut obtenir un dépôt d'énergie sensiblement homogène à la surface de la pastille. De plus, les échantillons sont coiffés d'un couvercle métallique qui agit comme diffuseur radial d'énergie. Pour tester l'influence du gainage métallique sur la redistribution de l'oxygène, deux séries d'expériences ont été effectuées, avec gainage et sans gainage.

. *Gainage métallique (figure 13)*

Le conteneur de gainage est réalisé en platine irridié (10% Ir). Les parois latérales ont été amincies jusqu'à 2/10^{e} mm de façon à limiter le flux de chaleur dans la gaine métallique.Notons que même dans ce cas,seulement 20% environ du flux thermique passe à travers l'échantillon, le platine étant bien meilleur conducteur de la chaleur que l'oxyde. Les pastilles d'$(UCe)O_2$ ont été usinées au 5/100^{e} de mm avec une rectifieuse à meule diamantée, afin de

minimiser le jeu entre l'oxyde et la gaine, et d'éliminer les transports gazeux éventuels. D'autre part, l'oxyde se dilatant davantage que la gaine avec l'augmentation de température, le jeu est certainement rattrapé à la température de travail (900°C < T < 1300°C).

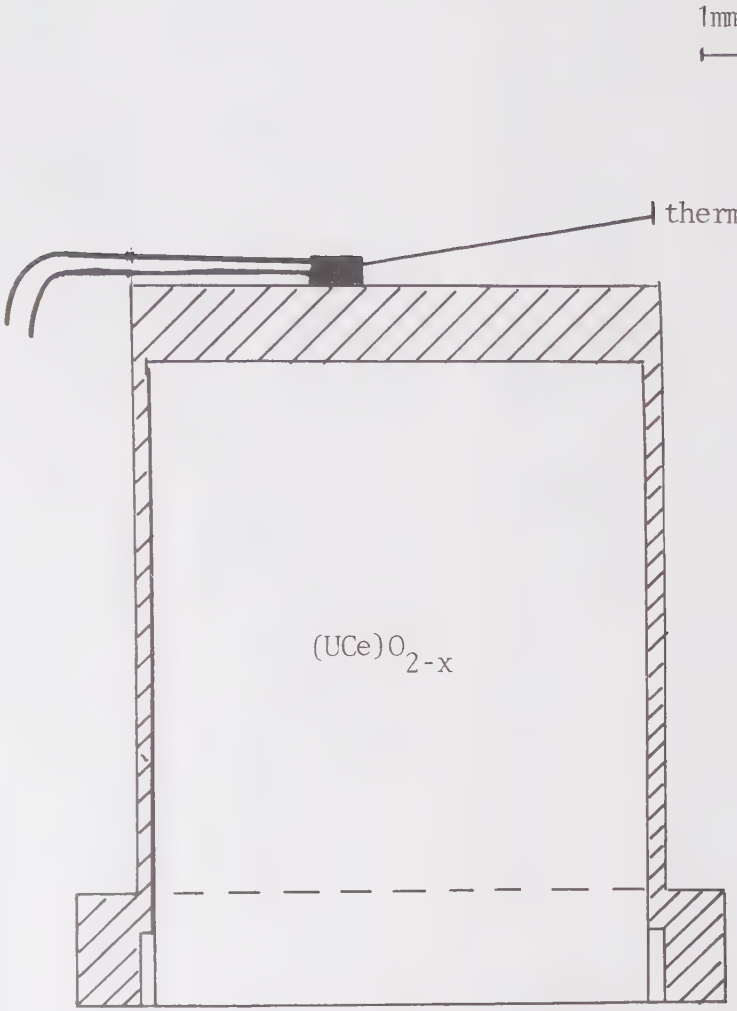
Dans ces conditions, un bon contact électrique est réalisé entre la gaine et l'oxyde, élément pouvant influer sur la migration de l'oxygène comme nous le verrons par la suite.

Dans tous les cas le dégainage des pastilles s'est avéré aisé, l'oxyde ne collant pas au platine qui reste brillant à l'issue de l'expérience.

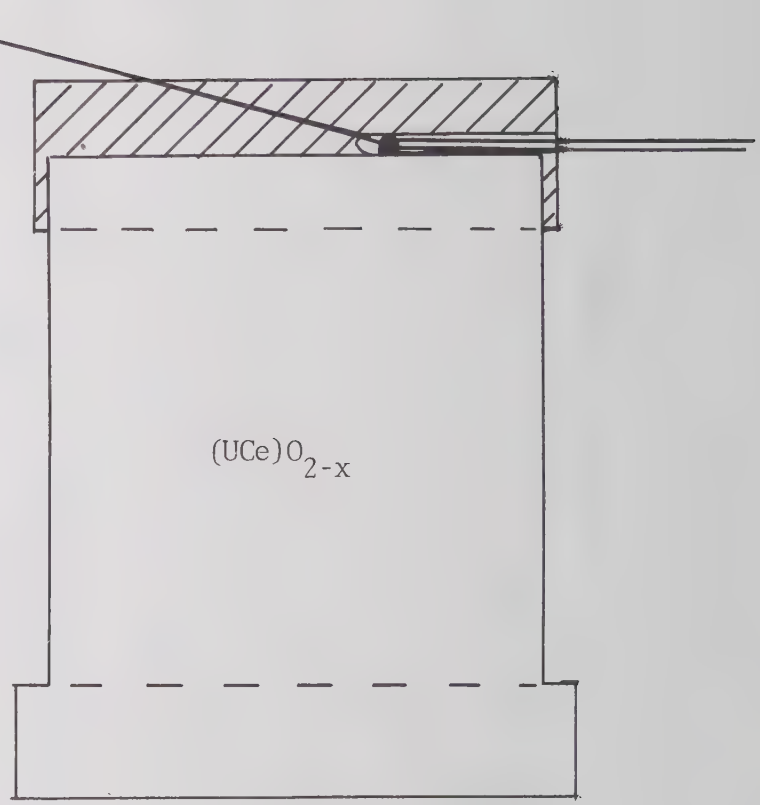
. *Echantillon non gainé. (Figure 14)*

Comme le montre la figure 14 la partie inférieure de l'échantillon est usinée à un diamètre légèrement supérieur au diamètre du corps de la pastille de façon à pouvoir la mettre en place. Un couvercle de platine est ajusté en partie chaude.

L'étude détaillée des profils thermiques dans les deux configurations est rapportée au chapitre IV-1.



ECHANTILLON GAINE FIGURE 13



ECHANTILLON NON GAINE FIGURE 14

II.4. CINETIQUE DE REDISTRIBUTION

II.4.1. Principe de la mesure par pile électrochimique.

Cette méthode, mise au point par WAGNER et KIUKKOLA [51], puis à Grenoble par FABRY [52], a été utilisée par DUCROUX et al [50] sur UO_{2+x} pour mesurer en continu l'évolution du potentiel chimique de l'oxygène à l'extrêmité froide d'un échantillon soumis à un gradient de température.

Dans notre cas la chaîne électrochimique réalisée est la suivante :

$$\text{Pt, Fe/FeO} \;//\; \text{ThO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) \;//\; \underset{(T_1)}{\text{UCeO}_{2-x}}, \underset{(T_1)}{\text{Pt}} \qquad \text{Figure 15}$$

Pour une chaîne isotherme, la loi de NERNST donne l'expression de la force électromotrice ΔE mesurée aux extrêmités de la chaîne.

$$(1) \qquad \Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

a_1 = activité de l'oxygène dans $UCeO_{2-x}$
a_2 = activité de l'oxygène dans Fe/FeO

ou bien avec $\overline{\Delta G_{O_2}}(UCeO_{2-x}) = RT \ln a_1$

$$\overline{\Delta G_{O_2}}(Fe/FeO) = RT \ln a_2$$

$$\overline{\Delta G_{O_2}}(UCeO_{2-x}) = 4F\,\Delta E + \overline{\Delta G_{O_2}}(Fe/FeO)$$

Le $\overline{\Delta G_{O_2}}$ de l'équilibre Fe/FeO est fixé à une température donnée [53] La connaissance des courbes d'étalonnage $\overline{\Delta G_{O_2}}(UCeO_{2-x})$ en fonction de x et de T permet de déduire la stoechiométrie de l'oxyde à partir de la mesure de la force électromotrice de la cellule (II.5.2.).

L'électrolyte solide utilisé (ThO_2,Y_2O_3)* est le mieux adapté pour les mesures sur des oxydes de $\overline{\Delta G_{O_2}}$ très négatifs [54]. La sonde elle-même est constituée d'un tube borgne taillé en pointe (L = 10 mm, Ø int. = 1,5mm, Ø ext. = 3 mm) de façon à assurer un contact quasi-ponctuel.

* Nous remercions M.B.FRANCOIS (DMG-CENG) pour la fabrication de cet électrolyte.

II.4.2. Correction de cellule anisotherme

Dans les expériences sous gradient thermique il est souvent difficile de s'affranchir d'une chute de température au contact four inférieur-face inférieure de l'échantillon.

Cette chute est de l'ordre de 20°C dans le cas des échantillons gainés, pour lesquels le flux thermique à l'interface est important, tandis qu'elle est pratiquement négligeable (< 5°C) pour les échantillons non gainés.

Pour une cellule anisotherme, il est nécessaire de modifier la formule (1).

$$\underset{T_1}{Pt, Fe/FeO} \;//\; ThO_2(Y_2O_3) \;//\; \underset{T_2}{UCeO_{2-x}, Pt}$$

Le calcul de la FEM d'une telle chaîne a été effectué par FABRY [55] qui propose comme équation :

$$E_{T_1}^{T_2} = \frac{1}{4F}\int_{T_1}^{T_2} t\,d\mu + \alpha(T_2-T_1)$$

t nombre de transport ionique de l'électrolyte solide

μ potentiel chimique de l'oxygène

α coefficient thermoélectrique de l'électrolyte

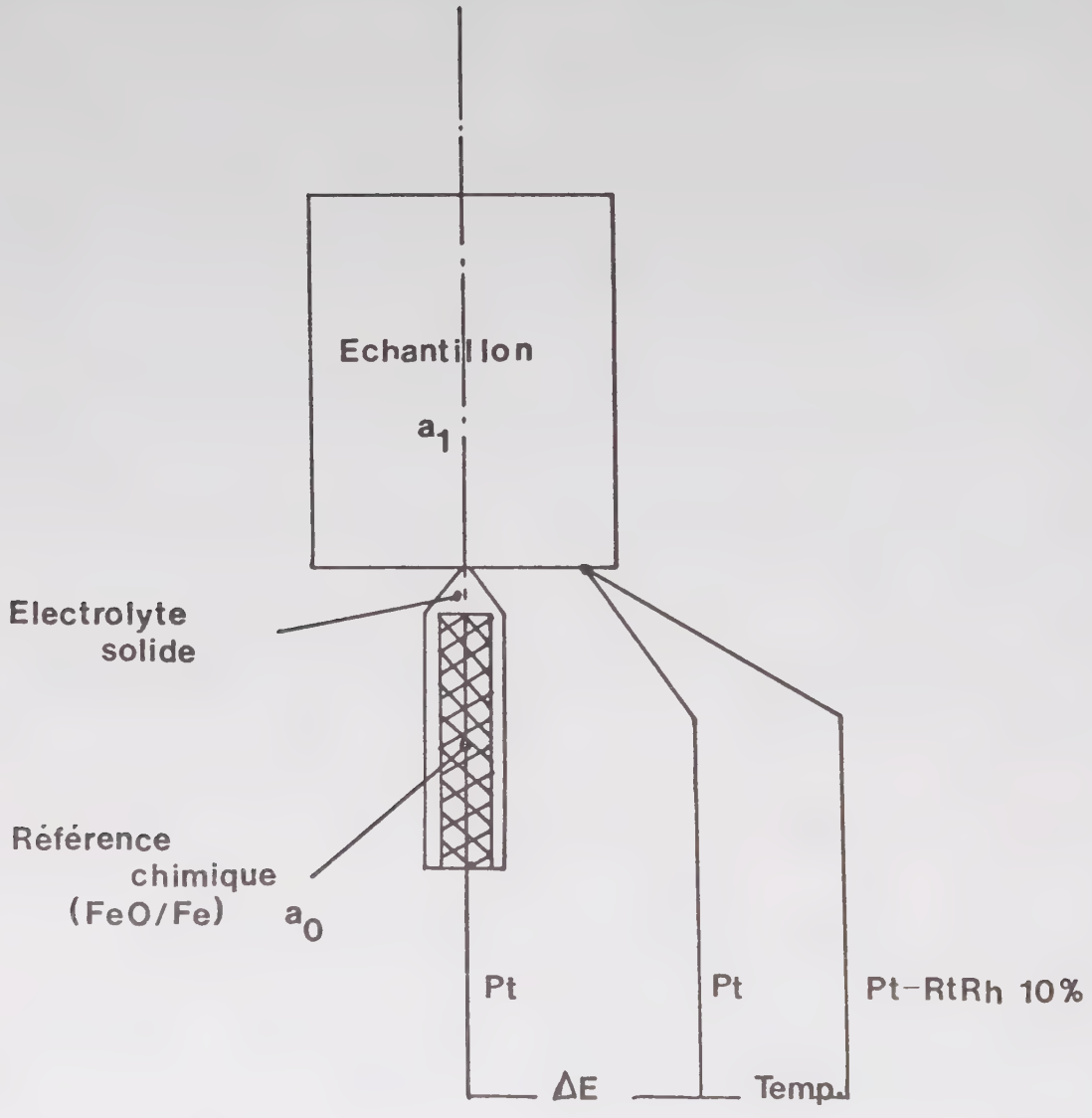
Equation qui se modifie si $t \cong 1$ et si $T_2-T_1 \ll T_2$

$$E_{T_1}^{T_2} = \frac{R}{4F}(T_1 \ln a_1 - T_2 \ln a_2) + \alpha(T_2-T_1)$$

Le premier terme $\frac{R}{4F}(T_1 \ln a_1 - T_2 \ln a_2)$ provient de la différence entre le potentiel chimique de l'échantillon à la température T_2, et celui de la référence à la température T_1.

Le second terme $\alpha(T_2-T_1)$ est dû à l'effet thermoélectrique dans l'électrolyte solide. Ce terme α est élevé, de l'ordre de 0,4 mV/°C soit une correction de 8 mV pour (T_2-T_1) = 20°C pour la zircone.

SCHEMA DE PRINCIPE
DE LA CELLULE DE MESURES



$$\Delta E = \frac{R\,T}{n\,F} \ln \frac{a_1}{a_0}$$

figure 15

II.5. ANALYSE DU PROFIL DE CONCENTRATION EN OXYGENE

II.5.1. Mesure électrochimique - Montage et étalonnage

La détermination de stoechiométrie s'effectue au moyen d'un banc de mesures électrochimiques. Il s'agit d'une jauge dont le principe a été décrit au paragraphe précédent, fonctionnant en conditions isothermes.

Le montage se compose d'une nacelle en molybdène qui soutient l'échantillon, tandis que la pile en thorine est maintenue en contact avec l'oxyde au moyen d'un ressort(Fig.16). L'ensemble est placé dans un tube en quartz balayé par de l'argon purifié par une pompe électrochimique à oxygène. Le tube, chauffé par un four Adamel, peut être chauffé jusqu'à 1000°C.

Etalonnage $\overline{\Delta G O_2} = f(T, O/M)$

Des mesures de $\overline{\Delta G O_2}$ effectuées dans ce montage par Ducroux et al [56] ont permis de déterminer la relation $\overline{\Delta G O_2} = f(T, O/M)$ pour l'oxyde $(U_{0,7}Ce_{0,3})O_{2-x}$ Il est ainsi possible, à partir d'une mesure de f.e.m. de déterminer le O/M d'un échantillon d'une façon rapide (45 mn) et non destructive. La figure 17 donne les courbes $\overline{\Delta H O_2}$ et $\overline{\Delta S O_2}$ en fonction de la stoechiométrie. Les valeurs obtenues par MARKIN et Mc IVER [57] sur $(U_{0.7}Pu_{0.3})O_{2-x}$ ont également été tracées. On peut constater que le cérium est un élément assez analogue au plutonium quant à l'enthalpie libre molaire partielle de l'oxygène. En effet, les pentes $\overline{\Delta S O_2}$ ne diffèrent que de 10 cal/K, avec un décalage à l'origine des courbes de $\overline{\Delta G O_2}$ de l'ordre de 15 k cal

II.5.2. Echantillonnage

Pour déterminer le profil d'oxygène d'un échantillon après traitement sous gradient thermique, il est nécessaire de découper la pastille en disques minces et de déterminer la stoechiométrie de chaque échantillon, le processus de découpage ne devant bien sûr pas modifier le rapport O/M.

Un premier essai de tronçonnage d'une pastille homogène en oxygène (O/M = 1,967) a été effectué à l'aide d'une scie diamantée (Microtome) sous huile anhydre. Les valeurs de stoechiométrie ont été mesurées par méthode électrochimique (II.5.2.). Comme le montre le tableau ci-dessous ce mode d'échantillonnage oxyde fortement les morceaux.

Echantillon entier	1ère tranche 2 mm	2ème tranche 2 mm	3ème tranche 2 mm
1,967	1,990	1,986	1,992

Tableau 3

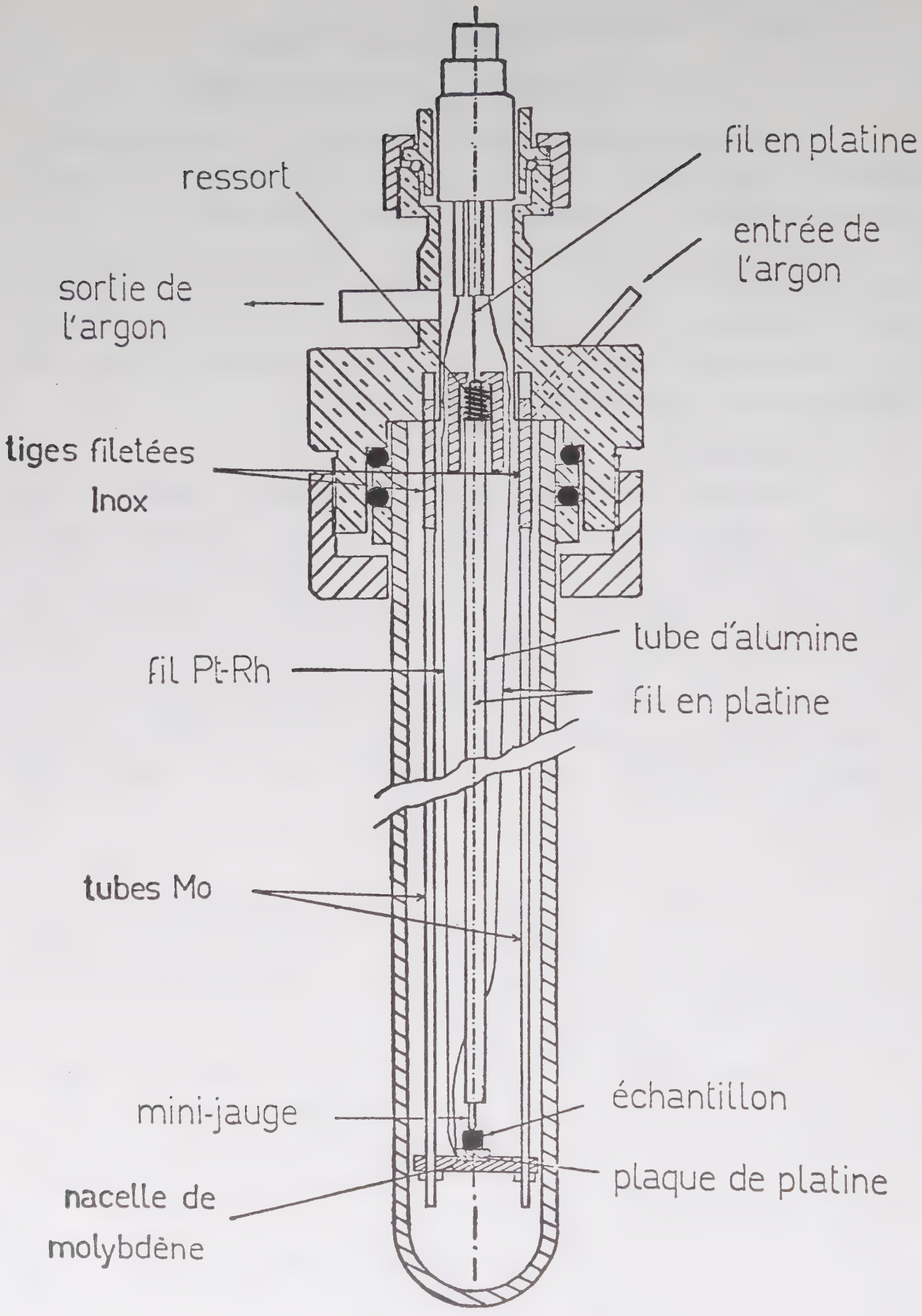
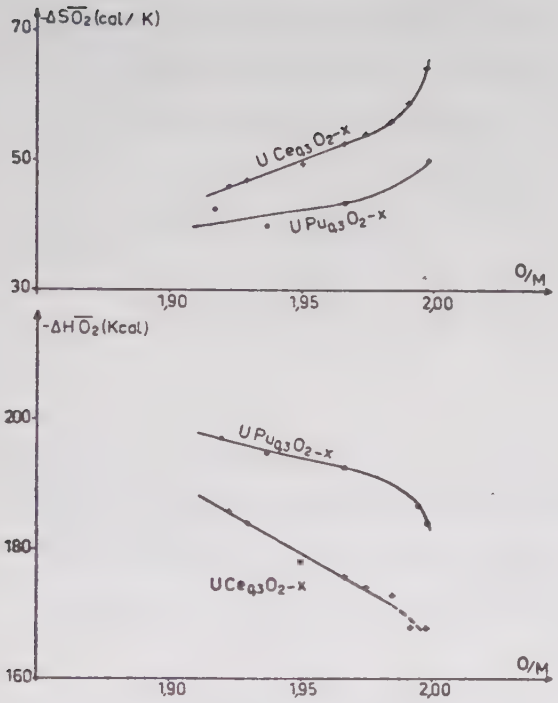
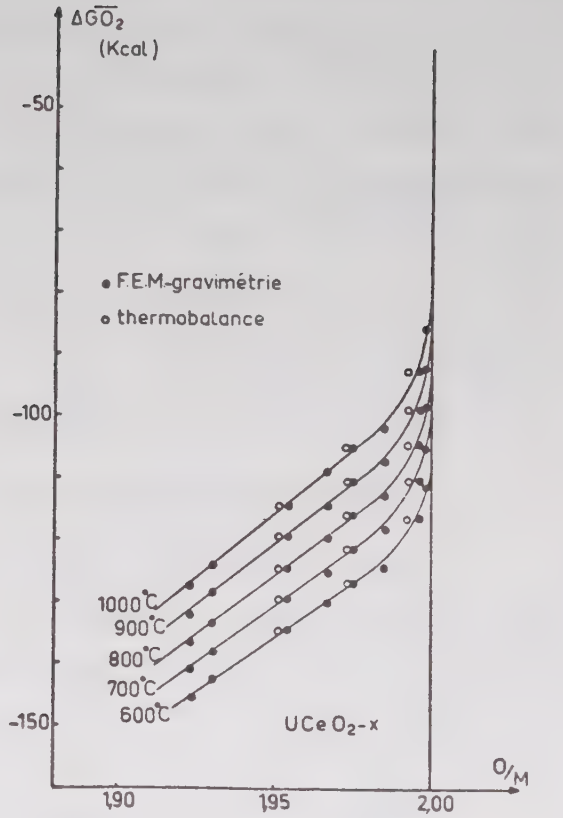


schéma de la cellule

FIGURE 16





. $\Delta\bar{G}_{O_2}$ en fonction du rapport O/M à différentes températures.

O/M	$-\Delta\bar{S}_{O_2}$ (cal/K)	$-\Delta\bar{H}_{O_2}$ (kcal)
1.92_3	46.0 ± 2	185.8
1.93_0	46.9 ± 1	183.7
1.95_1	49.7 ± 1	177.9
1.96_7	52.4 ± 1	175.8
1.97_5	54.3 ± 1	174.2
1.98_5	56.1	173.3
1.99_2	58.9	167.9
1.99_8	64.5	167.9

FIGURE 17

ETALONNAGE $\overline{\Delta G}_{O_2} = f(T, O/M)$

pour $(U_{0.7}Ce_{0.3})O_{2-x}$

Quelques variantes ont été essayées : tronçonnage lent, remplacement de l'huile par le chlorothène, sans amélioration sensible.

En définitive, il est apparu que la méthode la plus rapide et la plus propre consiste à casser l'échantillon, le problème résidant alors dans l'obtention de morceaux suffisamment réguliers.

Ce dernier problème a été résolu de façon satisfaisante par serrage de la pastille dans une pince de tour. En effet, les pastilles d'$(UCe)O_2$ sont assez fragiles. Un serrage progressif de l'échantillon provoque une fracture nette au niveau du contact de la pince ; le disque clivé est alors éjecté suivant l'axe de la pastille (Fig. 18). Il est possible de découper ainsi un échantillon en tranches assez régulières ($\pm$ 0,2 mm sur l'épaisseur) sans contamination par huile ou liquide et de façon rapide. L'épaisseur minimale des tranches est de l'ordre de 1,5 mm ; pour des épaisseurs moindres il est difficile de récupérer une tranche entière.

Oxydation des échantillons

Afin de vérifier la validité de la méthode, des échantillons de stoechiométrie variées ont été découpés en morceaux de différentes épaisseurs (de 1,5 mm à 4 mm). Le découpage occasionne une exposition à l'air de chaque morceau pendant environ 30 mn ; ces morceaux sont alors conservés dans un courant d'argon avant détermination de la stoechiométrie.

Dans tous les cas on observe une légère oxydation, de l'ordre de 0,002 (résultats figure 19). Cette oxydation décroît quand l'épaisseur de la tranche augmente et quand le O/M est voisin de 2,00.

Il semble donc que l'oxyde sous stoechiométrique $(UCe)O_{2-x}$ adsorbe l'oxygène gazeux de façon importante, et ce d'autant plus que l'écart à la stoechiométrie est marqué. La décroissance de l'oxydation avec l'épaisseur de la tranche s'explique grâce à la diminution du rapport surface/volume.

Ces résultats sont utilisés pour corriger les valeurs de stoechiométrie mesurées après découpage. (L'exposition à l'air étant toujours de 30 mn). La précision sur le O/M peut être estimée à $5\ 10^{-4}$, compte-tenu de la correction effectuée.

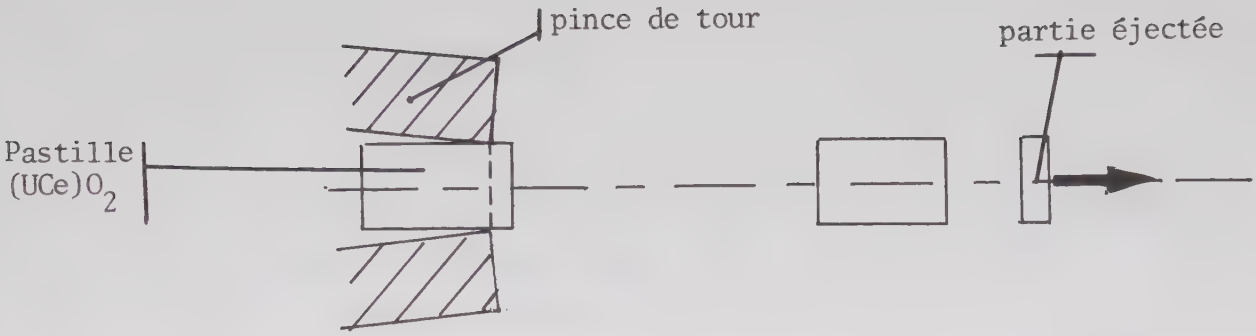


FIGURE 18 PRINCIPE D'ECHANTILLONNAGE

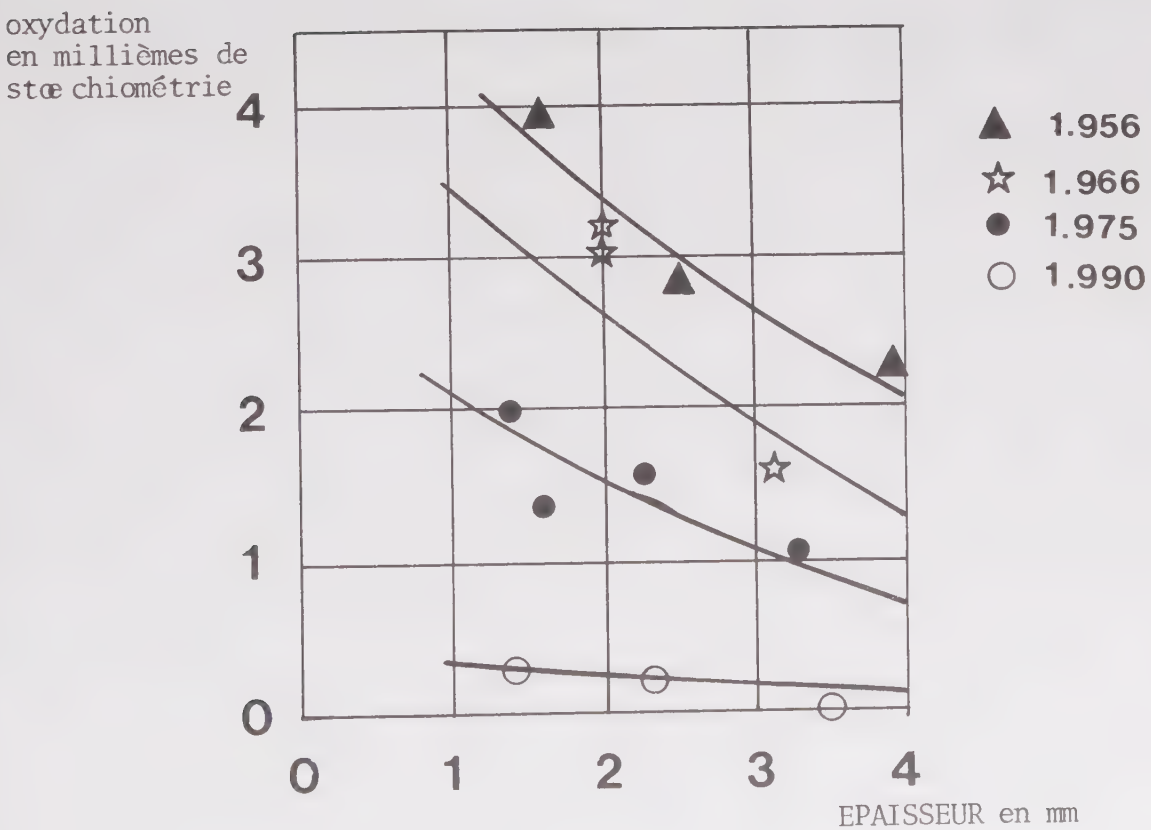


FIGURE 19 OXYDATION DES ECHANTILLONS A L'AIR EN FONCTION DE L'EPAISSEUR ET DE LA STOECHIOMETRIE

III - THEORIE DE LA MIGRATION SOUS GRADIENT THERMIQUE EN PHASE SOLIDE

III.1. DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE

Lorsqu'un système homogène de n constituants est soumis à un gradient thermique, on peut observer, dans certaines conditions, une redistribution des différents constituants. Ce phénomène (Effet SORET), peut être décrit par la thermodynamique des processus irréversibles.

Dans un système fermé, l'expression du flux de l'espèce i en fonction des "forces thermodynamiques" peut s'écrire [58].

$$\vec{J}_i = \sum_{k=1}^{n} L_{ik} \vec{X}_k + L_{iq} \vec{X}_q$$

La vitesse de création d'entropie σ ayant pour expression :

$$\sigma = \sum_{i=1}^{n} \vec{J}_i \vec{X}_i + \vec{J}_q \vec{X}_q$$

où L_{ik}, L_{iq} sont les coefficients phénoménologiques

et $\vec{X}_k$, $\vec{X}_q$ les "forces" thermodynamiques.

Dans le cas du système considéré MO_{2-x} avec M = (U,Pu) ou (U,Ce),on s'intéresse plus particulièrement à l'oxygène. Dans ce type d'oxyde, l'oxygène est beaucoup plus mobile que les cations, dont la diffusion peut être négligée [2, 3].

Le tableau suivant donne l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion de $(UPu)O_{2-x}$:

T(°C)	$\tilde{D}_{oxygène}$ (cm^2/s)**	$\tilde{D}_{cations}$ (cm^2/s)	$\tilde{D}_{oxyg.}/\tilde{D}_{cations}$
500	$4.5\ 10^{-7}$	$1.6\ 10^{-28}$	$2.8\ 10^{21}$
1000	$1.2\ 10^{-5}$	$8.6\ 10^{-18}$	$1.4\ 10^{12}$
1500	$5.0\ 10^{-5}$	$4.1\ 10^{-13}$	$1.2\ 10^{8}$
2000	$1.1\ 10^{-4}$	$1.7\ 10^{-10}$	$6.4\ 10^{5}$

Tableau 4

** O/M = 1.98 - Pu/(U+Pu) = 0.2

III.2. DEFINITION DE LA CHALEUR DE TRANSPORT Q

III.2.1. Système thermodynamique

Différents traitements ont été proposés dans la littérature, avec des systèmes thermodynamiques et des approximations diverses.

Le traitement adopté est le suivant : l'oxygène est considéré dans son ensemble, c'est-à-dire sans différencier oxygène atomique et défauts anioniques. Le système thermodynamique se compose donc du métal M et de l'oxygène O. Seuls sont considérés les flux J_o d'oxygène et J_q de chaleur, dans le repère du laboratoire : les équations de la thermodynamique irréversible s'écrivent, d'après FITTS [59], μ_o représentant le potentiel d'oxygène de l'oxyde et T sa température :

$$\sigma = J_o X_o + J_q X_q \qquad (1)$$

$$X_o = -\frac{1}{T} \nabla_T \mu_o \qquad (2)$$

$$X_q = -\frac{1}{T^2} \nabla T \qquad (3)$$

$$J_o = L_{oo} X_o + L_{oq} X_q \qquad (4)$$

$$J_q = L_{qo} X_o + L_{qq} X_q \qquad (5)$$

La relation (4) peut s'écrire, en posant $Q = \frac{L_{oq}}{L_{oo}}$, chaleur de transport :

$$J_o = L_{oo} \left[X_o + Q X_q \right] \qquad (6)$$

Si T = cte $X_q = 0$ (4) et (5) se mettent sous la forme

$$J_o = L_{oo} X_o$$

$$J_q = L_{qo} X_o$$

soit $J_q = \frac{L_{qo}}{L_{oo}} J_o$; d'après la relation d'ONSAGER $L_{qo} = L_{oq}$

d'où

$$J_q = Q J_o$$

Q représente donc la chaleur transportée par le flux J_o.

Si l'on considère l'équilibre chimique suivant :

$$O^s \rightleftharpoons O^g \qquad (T,P) \text{ fixées}$$

oxygène dans le solide — Oxygène gazeux

l'égalité des potentiels chimiques des deux phases s'écrit :

$$\mu_o^s = \mu_o^g = \frac{1}{2}\mu_{o_2}^g$$

avec :
$$\mu_{o_2}^g = \mu_{o_2}^o(T) + RT \log P_{O_2}$$

$$\overline{\Delta G_{O_2}} = RT \log P_{O_2}$$

La relation (2) devient :

$$X_o = -\frac{1}{2T} \nabla_T \left[\mu_{O_2}^o (T) + \overline{\Delta G_{O_2}} \right] = -\frac{1}{2T} \nabla_T \overline{\Delta G_{O_2}}$$

Or, $\overline{\Delta G_{O_2}}$ est fonction de T et de la concentration en oxygène C

$$X_o = -\frac{1}{2T} \frac{\partial \overline{\Delta G_{O_2}}}{\partial C} \nabla_T C$$

(6) peut donc s'écrire :

$$J_o = L_{oo} \left[-\frac{\nabla_T C}{2T} \frac{\partial \overline{\Delta G_{O_2}}}{\partial C} - \frac{Q \nabla T}{T^2} \right]$$

Dans le cas particulier T = cte, on peut écrire :

$$J_o = -\left(\frac{L_{oo}}{2T} \frac{\partial \overline{\Delta G_{O_2}}}{\partial C}\right) \nabla_T C$$

On retrouve la loi de Fick $J_o = -\tilde{D} \nabla_T C$, $\tilde{D}$ étant le coefficient de diffusion chimique de l'oxygène dans l'oxyde étudié.

En définitive, on aboutit à l'expression :

$$J_o = -\tilde{D} \left[\nabla C + \frac{2Q}{T} \frac{\nabla T}{\frac{\partial \overline{\Delta G_{O_2}}}{\partial C}} \right] \qquad (7)$$

D'autre part, la conservation de l'oxygène s'écrit :

$$\text{div } J = -\frac{\partial c}{\partial t} \qquad (8)$$

Pour l'oxyde sous-stœchiométrique MO_{2-x} on peut écrire :

$c = c_M \cdot (2 - x)$ c_M représentant la concentration d'atomes M

(7) et (8) deviennent :

$$(J_o/C_M) = \tilde{D} \left[\nabla x + \frac{2Q}{T} \frac{\nabla T}{\partial \overline{\Delta G_{O_2}}/\partial x} \right] \qquad (9)$$

$$\text{div } (J_o/C_M) = \frac{\partial x}{\partial t} \qquad (10)$$

Les formules (9) et (10) permettent de calculer l'évolution au cours du temps du profil d'oxygène.

A l'état stationnaire $J_o = 0$ et

$$\nabla x = -\frac{2Q}{T} \frac{\nabla T}{\partial \overline{\Delta G_{O_2}}/\partial x} \qquad (11)$$

que l'on peut écrire sous la forme

$$\frac{\nabla x}{x} = -\frac{2Q}{RT^2} \frac{\nabla T}{\frac{\partial \ell n\, P_{O_2}}{\partial \ell n\, x}}$$

D'après la formule (11) on voit, comme $\frac{\partial \overline{\Delta G_{O_2}}}{\partial x} < 0$, que : si $Q > 0$, $\nabla x \cdot \nabla T > 0$. L'écart à la stœchiométrie x est plus marqué aux températures élevées : l'oxygène migre en partie froide.

Si $Q < 0$ il y a migration de l'oxygène en partie chaude.

Si l'on connait le terme $\partial \overline{\Delta G_{O_2}}/\partial x$ on peut, à partir du profil d'oxygène obtenu à l'état stationnaire, accéder par l'expression (11) à la chaleur de transport Q.

Le calcul de l'évolution du profil d'oxygène en cours de redistribution s'effectue grâce aux formules (9) et (10). Il est alors nécessaire de connaître l'expression du coefficient de diffusion chimique $\tilde{D}$ de l'oxygène.

III.2.2. Critique de la détermination de Q par la formule :

$$\ell n x = \frac{Q}{RT} + A$$

Certains auteurs [27] considèrent que l'écart à la stoechiométrie est dû aux lacunes d'oxygène dans le domaine sous-stoechiométrique et que la diffusion de l'oxygène s'opère par l'intermédiaire de ces lacunes. On obtient ainsi un système thermodynamique constitué de MO_2 (fixe) et de lacunes ℓ d'oxygène. Le calcul se développe comme précédemment, en considérant le flux de lacune J_ℓ et le flux de chaleur J_q.

$$\sigma = J_\ell X_\ell + J_q X_q$$

$$J_\ell = L_{\ell\ell} X_\ell + L_{\ell q} X_q$$

$$J_q = L_{q\ell} X_\ell + L_{qq} X_q$$

D'où, avec :

$$Q_\ell = \frac{L_{\ell q}}{L_{\ell\ell}} \qquad \text{et} \qquad J_\ell = L_{\ell\ell} \left[X_\ell + Q_\ell X_q \right]$$

Dans le cas particulier T = cte, on obtient $J_q = Q_\ell J_\ell$

Par rapport au modèle du paragraphe précédent, $J_\ell = - J_o$, d'où

$$Q_\ell = - Q$$

D'autre part :

$$X_\ell = -\frac{1}{T} \nabla_T \mu_\ell$$

avec :

$$\mu_\ell = \mu_{o\ell}(T) + RT \ell n \gamma_\ell x_{o\ell}$$

où : $x_{o\ell}$ représente le titre molaire en lacune soit $\frac{x}{1+x}$

et où γ_ℓ est le coefficient d'activité des lacunes

$$X_\ell = - R \left[\frac{\partial \ell n \gamma_\ell}{\partial \ell n x} + \frac{\partial \ell n x_{o\ell}}{\partial \ell n x} \right] \frac{\nabla x}{x}$$

soit après calcul :

$$X_\ell = - R \left[\frac{1}{1+x} + \frac{\partial \ell n \gamma_\ell}{\partial \ell n x} \right] \frac{\nabla x}{x}$$

A l'état stationnaire $X_\ell = - Q_\ell X_q$, soit

$$\frac{\nabla x}{x} = - \frac{Q_\ell}{RT^2 \left[\frac{1}{1+x} + \frac{\partial \ell n \gamma_\ell}{\partial \ell n x} \right]} \nabla T \qquad (12)$$

Le système peut être considéré comme formé d'une solution diluée de lacunes d'oxygène dans MO_2.

Si l'on suppose $\gamma_{o\ell}$ indépendant de $C_{o\ell}$ (Loi de Henry), l'expression (12) se simplifie (avec $1 + x \cong 1$).

$$\frac{\nabla x}{x} = -\frac{Q_\ell}{RT^2}\ \nabla T \qquad (13)$$

soit : $$\nabla\ (\ell n x) = +\frac{Q_\ell}{R}\ \nabla(\frac{1}{T})$$

En supposant Q_ℓ indépendant de x et de T, il vient :

$$\ell n x = \frac{Q_\ell}{RT} + cte \qquad (14)$$

Il est possible de tester la validité de l'hypothèse effectuée en comparant la formule 11 du précédent paragraphe III.2.1., où $Q = -Q_\ell$ et (13). On obtient la relation suivante :

$$-\frac{1}{2}\ \frac{\partial \ell n P_{O_2}}{\partial \ell n x} = 1 \qquad (15)$$

Les variations de $\left(-\frac{1}{2}\ \frac{\partial \ell n P_{O_2}}{\partial \ell n x}\right.$ ont été tracées pour $(U_{0,7}Ce_{0,3})O_{2-x}$ et $(U_{0,8}Pu_{0,2})O_{2-x}$, en fonction de x, à 1000°C.

Les données utilisées sont celles du paragraphe II.5.1. pour $(UCe)O_2$. Le modèle établi par de FRANCO [60], qui permet de calculer $\overline{\Delta G_{O_2}} = RT \log P_{O_2}$ a été utilisé pour $(UPu)O_{2-x}$. Dans les deux cas (Figure 20), on peut constater la forte variation de la quantité $\left(-\frac{1}{2}\ \frac{\partial \ell n P_{O_2}}{\partial \ell n x}\right)$; la détermination de Q_ℓ par la formule (14) n'est donc pas valable.

Si l'on appelle Q^* les valeurs de la chaleur de transport calculées par la formule $\ell n x = \frac{Q^*}{RT} + cte$, on peut obtenir une estimation de Q par la formule :

$$Q = Q^* \cdot \frac{1}{2}\ \frac{\partial \ell n P_{O_2}}{\partial \ell n x} = Q^*\ \frac{\frac{\partial \overline{\Delta G_{O_2}}}{\partial x}}{2RT/x} \qquad (15)$$

$\frac{\partial \overline{\Delta G_{O_2}}}{\partial x}$, T représentant des grandeurs moyennes.

$$-\frac{1}{2}\frac{\partial \ln P_{O_2}}{\partial \ln x}$$

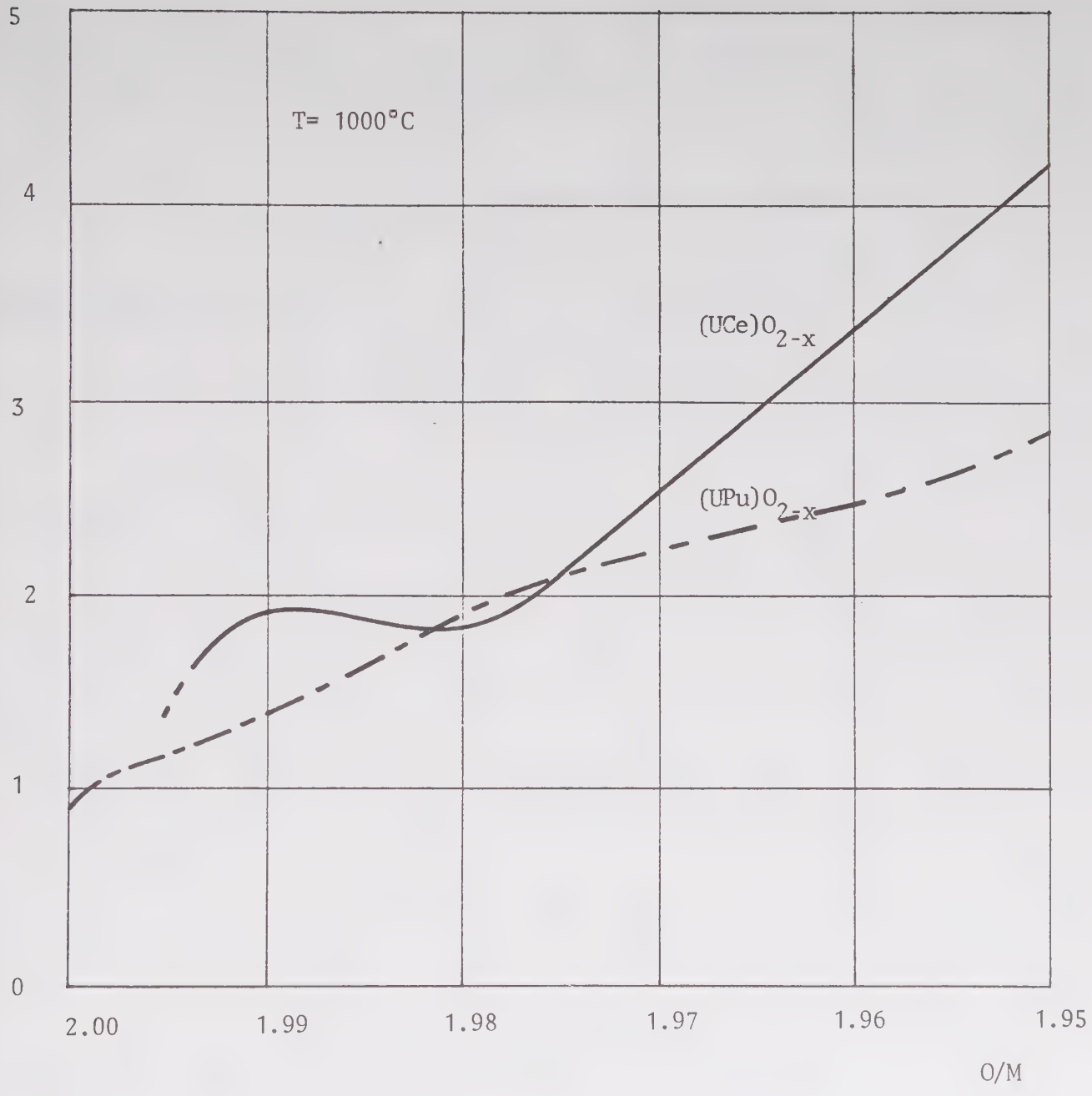


FIGURE 20

III.3. ELECTROTRANSPORT - INFLUENCE DU GAINAGE METALLIQUE

III.3.1. Formalisme

Reprenant les hypothèses de C.WAGNER [61], F. MILLOT et P.GERDANIAN ont montré [62] qu'un échantillon d'oxyde gainé dans un métal et sujet à un gradient de température est le siège d'un phénomène d'électrotransport qui se superpose au phénomène décrit précédemment.

On suppose une structure de défauts simple, de telle sorte que l'interaction entre les porteurs de charges soit négligeable. Dans le cas de MO_{2-x}, les porteurs de charge sont :

. les lacunes d'oxygène (indice 1) chargées Z+

. les électrons (indice 2)

Les deux forces indépendantes auxquelles sont soumis ces porteurs sont :

. le gradient de potentiel électrochimique $-\frac{d\eta}{dz}$

. le gradient de température $-\frac{dT}{dz}$

Les flux, par rapport au réseau de MO_{2-x}, s'expriment dans le formalisme de WAGNER de la manière suivante :

$$J_1 = L_{11}\left[-\frac{d\eta_1}{dz} + \left(\bar{s}_1 + \frac{Q_1}{T}\right)\frac{dT}{dz}\right] + L_{12}\left[-\frac{d\eta_2}{dz} + \left(\bar{s}_2 + \frac{Q_2}{T}\right)\frac{dT}{dz}\right] \qquad (1)$$

$$J_2 = L_{21}\left[-\frac{d\eta_1}{dz} + \left(\bar{s}_1 + \frac{Q_1}{T}\right)\frac{dT}{dz}\right] + L_{22}\left[-\frac{d\eta_2}{dz} + \left(\bar{s}_2 + \frac{Q_2}{T}\right)\frac{dT}{dz}\right] \qquad (2)$$

avec : $\bar{s}$: entropie molaire partielle

Q : chaleur de transport

L : coefficient phénomènologique

Les seules grandeurs observables sont les grandeurs liées à l'oxygène non chargé, de potentiel chimique μ_o.

$$\mu_o = \eta_1 + Z\,\eta_2 \qquad (3)$$

$$-\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right) = \bar{s}_o = \bar{s}_1 + Z\,\bar{s}_2 \qquad (4)$$

$$Q = Q_1 + Z\ Q_2 \qquad (5)$$

III.3.2. Oxyde non gainé soumis à un gradient thermique

Supposons l'échantillon isolé électriquement ; les flux J_1 et J_2 sont nuls à l'état stationnaire.

(1) et (2) donnent :

$$\nabla (\eta_1 + Z\ \eta_2) + \left[\bar{s}_1 + Z\ \bar{s}_2 + \frac{Q_1 + Z\ Q_2}{T}\right] \nabla T = 0 \qquad (6)$$

(3) et (5) donnent

$$\nabla \mu_o + (\bar{s}_o + \frac{Q}{T})\ \nabla T = 0 \qquad (7)$$

d'autre part (8)

$$\nabla \mu_o = \frac{d\mu_o}{dT}\ \nabla T = \left[\left(\frac{\partial \mu_o}{\partial T}\right)_x + \left(\frac{\partial \mu_o}{\partial x}\right)_T \frac{dx}{dT}\right]\ \nabla T \qquad (8)$$

Compte-tenu de (8), (7) devient :

$$\left(\frac{dx}{dT}\right)_{J_1 = J_2 = 0} = \frac{-Q}{T\ (\partial \mu_o / \partial x)_T} \qquad (9)$$

Comme $\left(\frac{\partial \mu_o}{\partial x}\right)_T = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \overline{\Delta G_{O_2}}}{\partial x}\right)_T$ on retrouve la formule (11) du paragraphe III.3.1.

Dans le cas de l'oxyde non gainé, l'analyse précédente est suffisante.

III.3.3. Oxyde gainé de métal et soumis à un gradient thermique.

Une nouvelle condition d'équilibre entre les électrons du métal et de l'oxyde doit être appliquée. L'égalité des potentiels électrochimiques s'écrit:

$$\nabla \eta_2 = + \nabla \eta_{e^-}^{Pt} = - F\ \varepsilon^{Pt}\ \frac{dT}{dz} \qquad (10)$$

ε^{Pt} représente le pouvoir thermoélectrique du métal de gainage, en l'occurence le platine. A l'état stationnaire $J_1 = 0$

$$L_{11}\left[\nabla \eta_1 + (\bar{s}_1 + \frac{Q_1}{T})\ \nabla T\right] + L_{12}\left[\nabla \eta_2 + (\bar{s}_2 + \frac{Q_2}{T})\ \nabla T\right] = 0 \qquad (11)$$

En combinant (3), (10 et (11) il vient :

$$\nabla\mu_o + (Z - \frac{L_{12}}{L_{11}})\, F\, \varepsilon^{Pt}\ \nabla T + (\bar{s}_1 + \frac{Q_1}{T})\, \nabla T + \frac{L_{12}}{L_{11}} (\bar{s}_2 + \frac{Q_2}{T})\, \nabla T = 0 \qquad (12)$$

Soit, avec (8), (4) et (5) :

$$(\frac{dx}{dT})\, J_1 = \frac{[\, Z - L_{12}/L_{11}\,]}{(\partial\mu_o/\partial x)_T} \left[\, \bar{s}_2 + \frac{Q_2}{T} - F\, \varepsilon^{Pt}\, \right] - \frac{Q}{T(\partial\mu_o/\partial x)_T} \qquad (13)$$

On peut observer d'après (13) un nouveau terme dû à un électrotransport associé au gainage de l'oxyde. On peut écrire :

$$Q_{TOTAL} = \underbrace{Q}_{\text{Thermomigration}} + \underbrace{(Z - \frac{L_{12}}{L_{11}})\, F\, T\, \varepsilon}_{\text{Electrotransport}}$$

avec : $[\, Z - \frac{L_{12}}{L_{11}}\,]$ nombre de charge effectif Z_{eff}

et $F\varepsilon = - \left[\, \bar{s}_2 + \frac{Q_2}{T} - F\, \varepsilon^{Pt}\, \right]$

ε représente le coefficient Seebeck de l'oxyde MO_{2-x} à l'état stationnaire sans gainage (dans les conditions du paragraphe III.3.2.).

III.4. CALCUL DE L'EVOLUTION DU PROFIL D'OXYGENE AU COURS DU TEMPS.

Les équations (9) et (10) du paragraphe III.2.1. servent de base au calcul :

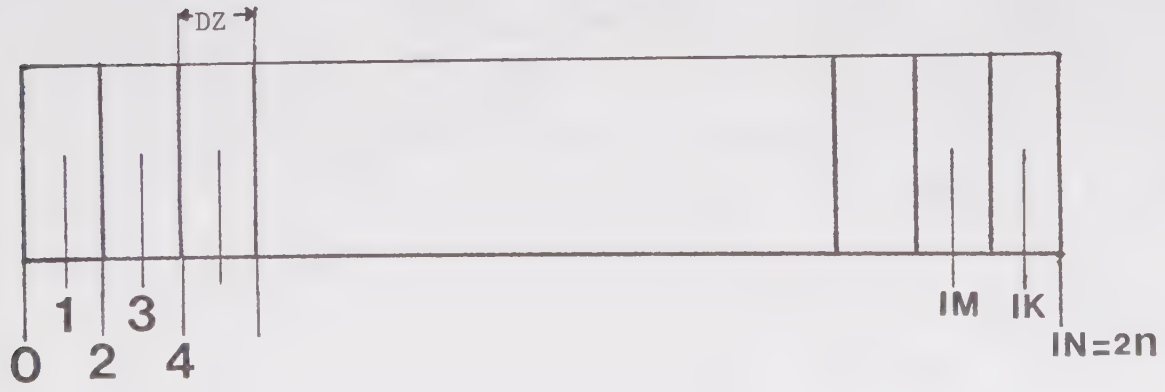
$$J' = + \tilde{D} \left[\nabla c' + \frac{2Q}{T} \frac{\nabla T}{\partial \overline{\Delta G_{O_2}} / \partial c'} \right] \qquad (1) \text{ où } J' = J_O / C_M$$

$$\text{div } J' = \frac{\partial c'}{\partial t} \qquad (2) \text{ avec } c' = 2-x$$

A l'état stationnaire $$\nabla c' = - \frac{2Q}{T} \frac{\nabla T}{\partial \overline{\Delta G_{O_2}} / \partial c'} \qquad (3)$$

En utilisant l'étalonnage $\overline{\Delta G_{O_2}} = f(x,T)$ (II.5.1.) pour $(UCe)O_{2-x}$, on peut intégrer la relation précédente. Le profil de concentration obtenu à l'état stationnaire est reproduit (Figure 21), pour différentes valeurs de Q, avec un profil de température linéaire (850°C - 1200°C).

L'évolution du profil d'oxygène au cours du temps est déterminée par les équations (1) et (2). Un programme simple de diffusion unidirectionnelle, par la méthode des éléments finis, permet de résoudre le problème. L'échantillon est découpé en n tranches d'épaisseur DZ :



A un instant t donné, les flux aux interfaces 2, 4,.... IM sont calculés par la formule (1) avec :

$$\nabla C = \frac{C(J+1) - C(J-1)}{DZ}$$

Le bilan d'oxygène étant constant, FLUX(0)=FLUX(IN)= 0;les concentrations pour J = 1, 3, 5 ....., IK sont données par :

$$C(J) = C(J) - \frac{DTPS}{DZ} \left[FLUX\ (J+1) - FLUX\ (J-1) \right] \qquad (4)$$

DTPS représentant le pas de temps choisi.

On calcule les concentrations d'indice J pair par interpolation:

$$C(J) = \frac{C(J+1) - C(J-1)}{2}$$

Ce qui permet de recommencer l'opération au temps t + DTPS. On peut remarquer d'après l'équation (1)* que le coefficient de diffusion $\tilde{D}$ agit de la même manière que le temps sur le profil d'oxygène. En effet, le profil obtenu au bout d'une heure avec un coefficient $\tilde{D}$ est identique au profil obtenu en n heures avec un coefficient $\frac{\tilde{D}}{n}$

Un exemple de l'évolution de profil d'ocygène en fonction du temps est donné figure 22.

* et l'équation (4)

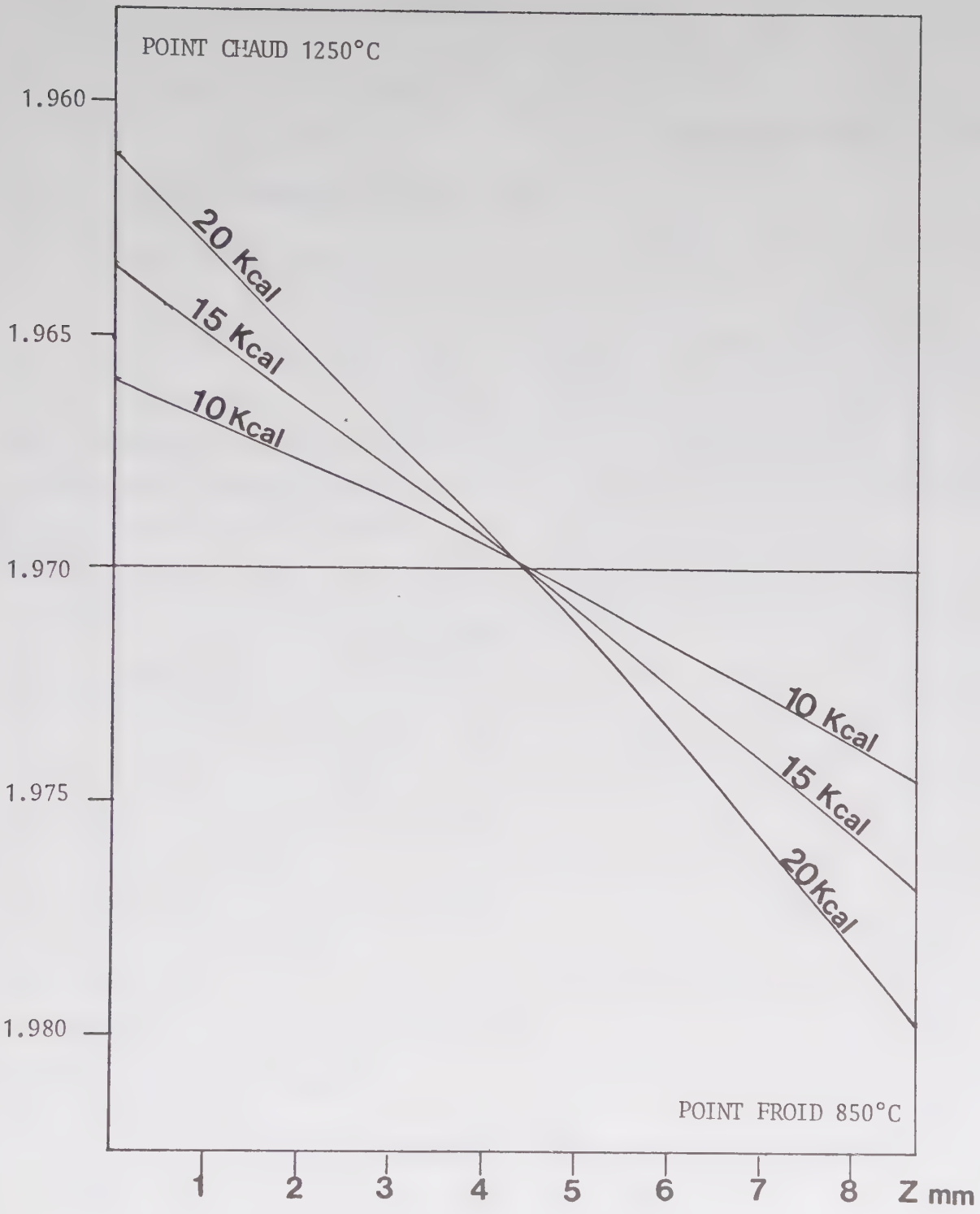


FIGURE 21 PROFIL DE REDISTRIBUTION A L'ETAT STATIONNAIRE POUR Q = 10 , 15 ET 20 KCAL/MOLE

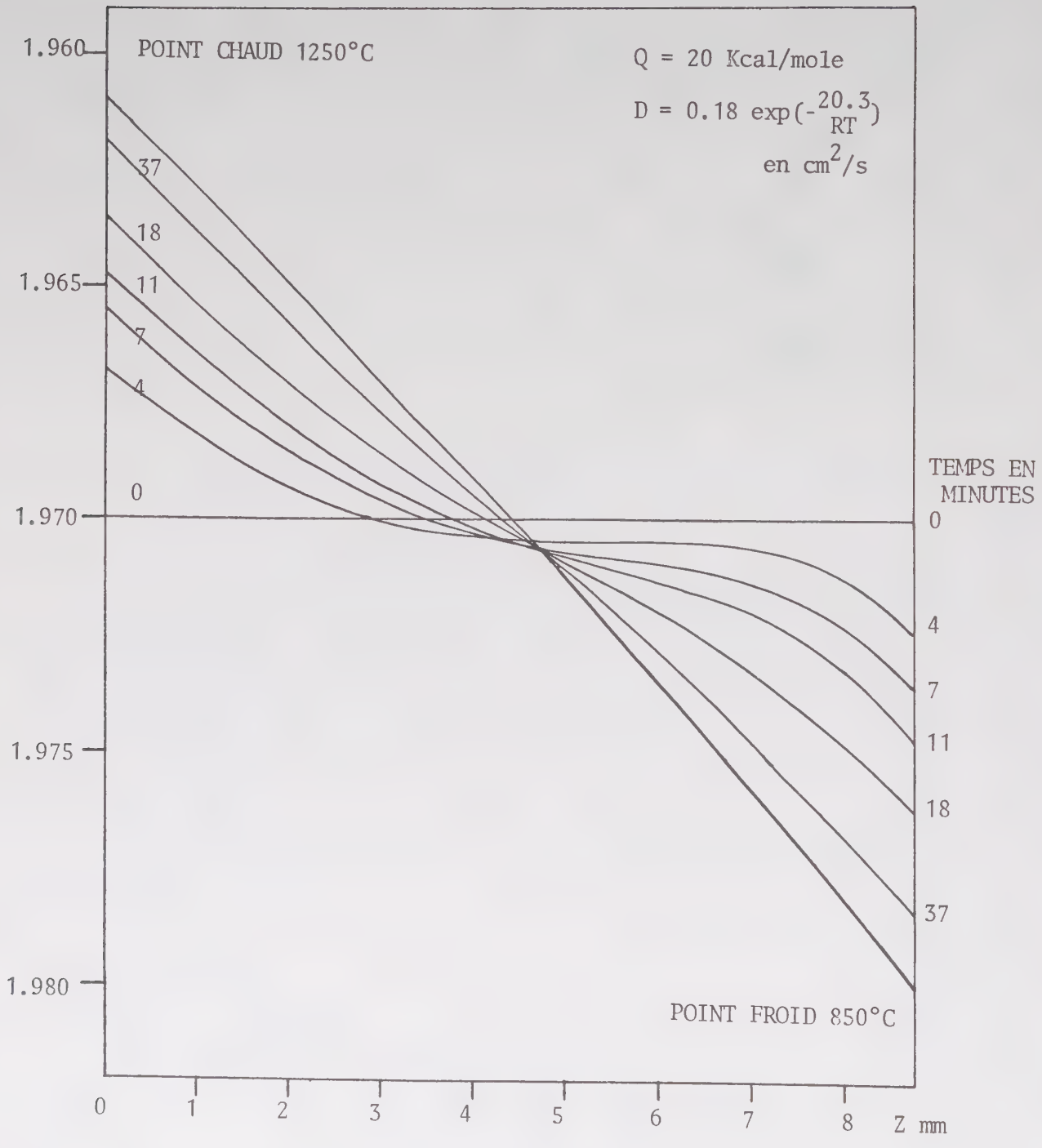


FIGURE 22 EVOLUTION DU PROFIL D'OXYGENE EN COURS DE REDISTRIBUTION

IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV.1. MESURE DES PROFILS DE TEMPERATURE

IV.1.1. Description de l'expérience d'étalonnage

L'étude de la migration de l'oxygène sous gradient thermique suppose comme préalable une bonne connaissance du profil de température de l'échantillon. Un calcul direct de ces profils nous a paru délicat, étant donné le nombre de paramètres mal connus, tels la conductibilité thermique de $(U_{0,7}Ce_{0,3})O_2$, le coefficient d'échange entre l'oxyde et la gaine, la puissance réfléchie par la partie supérieure de la gaine.....

En effet, une variation peu importante de ces paramètres entraîne des effets considérables sur le profil thermique de l'échantillon.

Une mesure directe du profil thermique a donc été mise en oeuvre. Les échantillons utilisés sont des pastilles d'$U_{0,7}Ce_{0,3}O_{1,98}$ de dimensions suivantes : longueur 8,75 mm, diamètre 6,45 mm. La mesure des températures a été effectuée au moyen de thermocouples chromel-alumel gainés de diamètre 25/100^{e}mm, insérés dans des trous percés radialement, par ultra-sons, à différentes hauteurs dans la pastille. Cinq thermocouples ont été ainsi disposés au sein de l'échantillon. Un thermocouple Pt/PtRh 10 % est soudé au sommet de la gaine ou du couvercle et la température de la partie du four inférieur au contact de l'échantillon est mesurée au moyen d'un thermocouple chromel-alumel 25/100^{e} mm L'étalonnage a été effectué d'une part avec une gaine de platine-Rh 10 % et sans gaine d'autre part, mais avec un couvercle identique (III.3.3.)

IV.1.2. Profil obtenu sans four à image.

Un chauffage combiné de deux fours qui composent le porte-échantillons permet de réaliser un profil de température quasi-isotherme. Ceci permet de vérifier le fonctionnement de la pile électrochimique avant imposition du gradient thermique, et éventuellement de réhomogénéiser in situ un échantillon soumis à un gradient thermique.

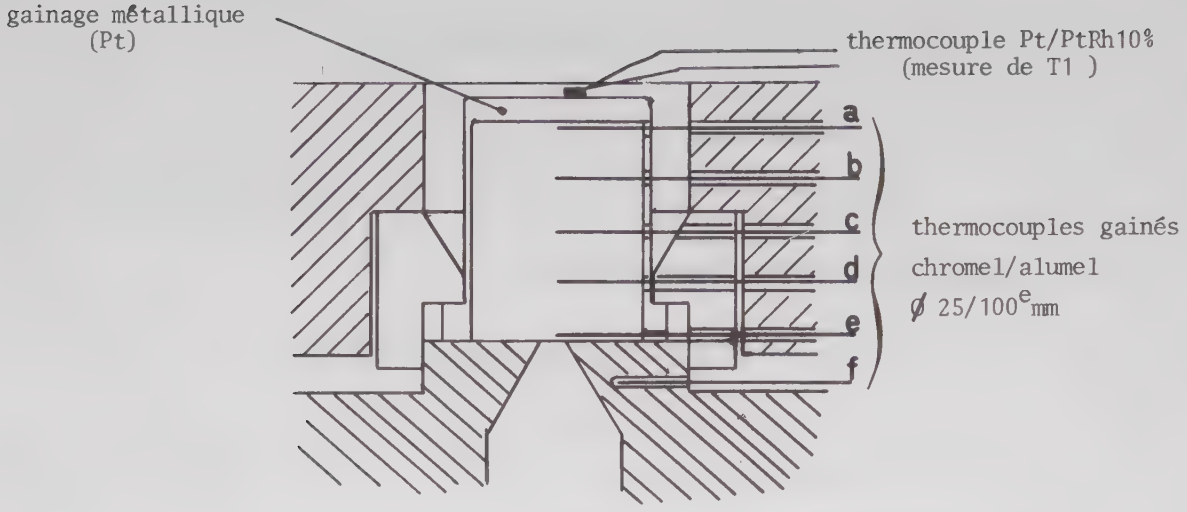


FIGURE 23 ETALONNAGE DES TEMPERATURES
DISPOSITION DES THERMOCOUPLES

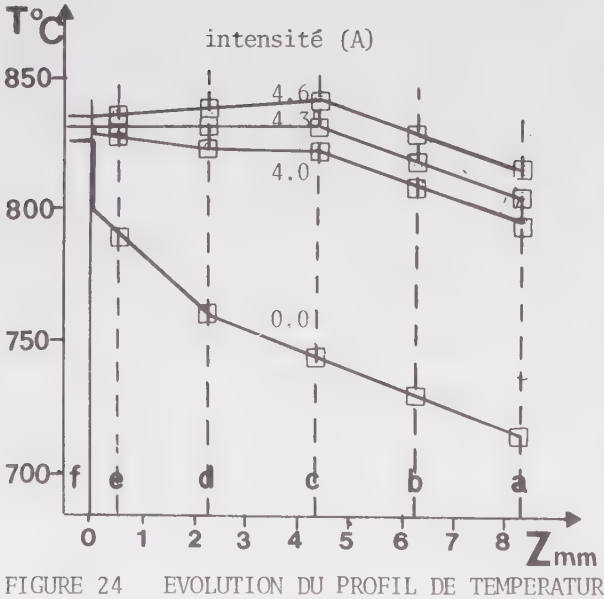


FIGURE 24 EVOLUTION DU PROFIL DE TEMPERATURE EN FONCTION DU COURANT DANS LE FOUR ANNULAIRE (F.A.I. COUPE)

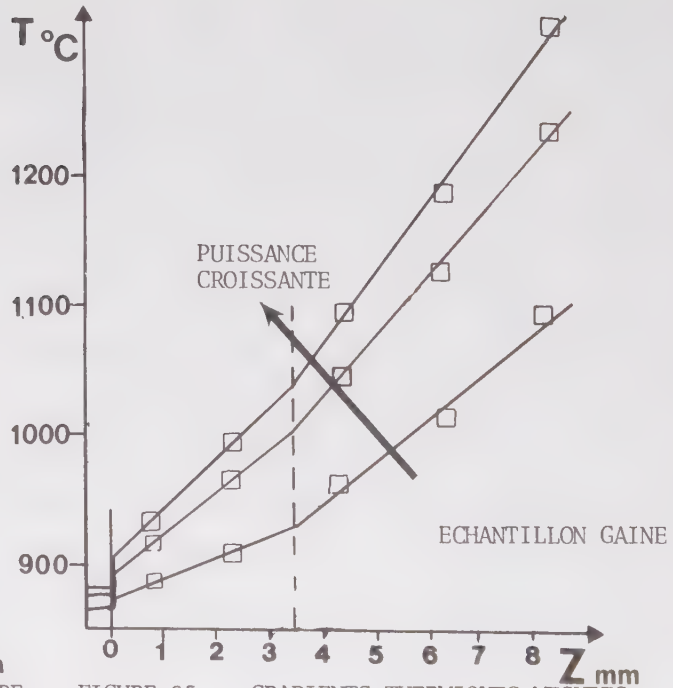


FIGURE 25 GRADIENTS THERMIQUES MESURES POUR DIFFERENTES PUISSANCES LUMINEUSES (FOUR ANNULAIRE COUPE)

L'allure des courbes (Figure 24)est similaire pour des échantillons gainés et non gainés.

IV.1.3. Profils obtenus avec four à image et four inférieur (Figure 25)

Le gradient de température est obtenu en allumant la lampe du four à image et en coupant simultanément le four supérieur. Dans les deux cas, gainé et non gainé, les profils de température obtenus présentent deux zones linéaires :

- une zone haute température dont la pente varie avec la puissance de la lampe à arc
- une zone basse température de gradient plus faible.

Cette cassure du profil est vraisemblablement due à une fuite thermique au niveau de la pièce maintenant l'échantillon pressé contre le four inférieur. En effet, le changement de pente s'effectue toujours au même endroit, soit à 3,50 mm de la partie inférieure de l'échantillon.

La différence entre les profils gainés et non gainés est notable dans l'ordre de grandeur des gradients obtenus en partie chaude pour des puissances comparables on obtient 400°C/cm pour des échantillons gainés et 550°C/cm pour des échantillons non gainés.

Il existe pour les échantillons gainés une chute du contact du four inférieur de l'ordre de 20°C, chute qui n'a pas été constatée pour les échantillons non gainés. D'autre part, le thermocouple Pt/PtRh 10 % est situé au contact du sommet de l'échantillon. De cette manière, il n'y a pratiquement pas d'écart entre la valeur de la température supérieure mesurée et l'extrapolation du profil de la partie chaude.

. *Utilisation de l'étalonnage*

La connaissance de la température T_1 mesurée en partie supérieure de l'échantillon d'une part et de la température du four inférieur T_2 d'autre part suffit à déterminer le profil thermique, en utilisant un étalonnage.

En fonction de T_1 et T_2 on peut calculer la valeur des deux gradients P_1 et P_2, et pour les échantillons gainés, la valeur ΔT_1 de l'écart de température entre le sommet de l'échantillon et la mesure T_1, ainsi que ΔT_2, la chute au contact four inférieur-échantillon. (Fig.26, 27, 28).

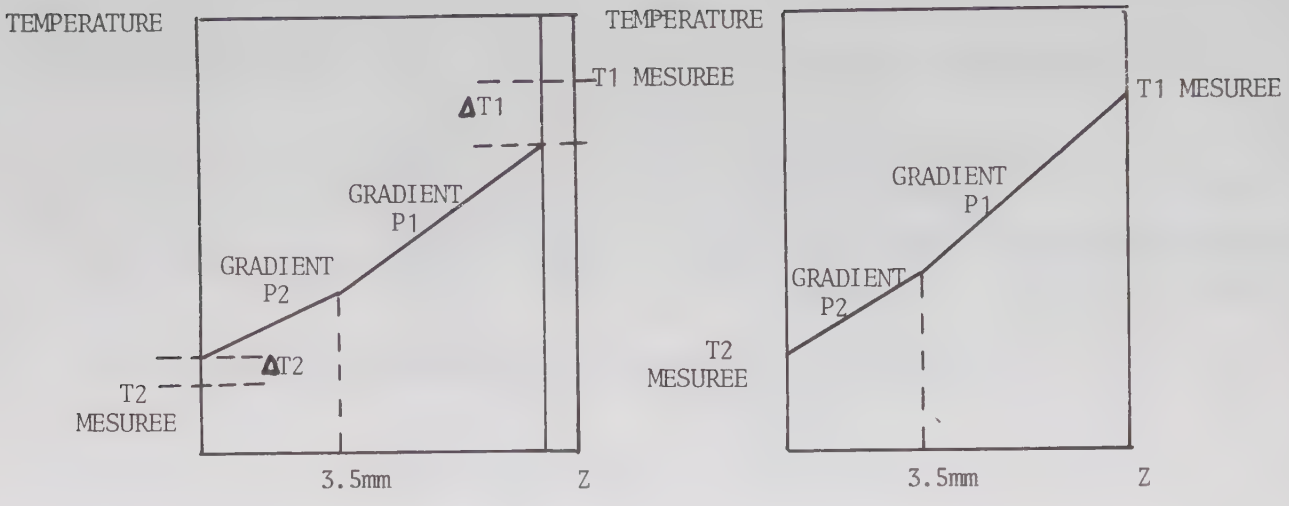


FIGURE 26

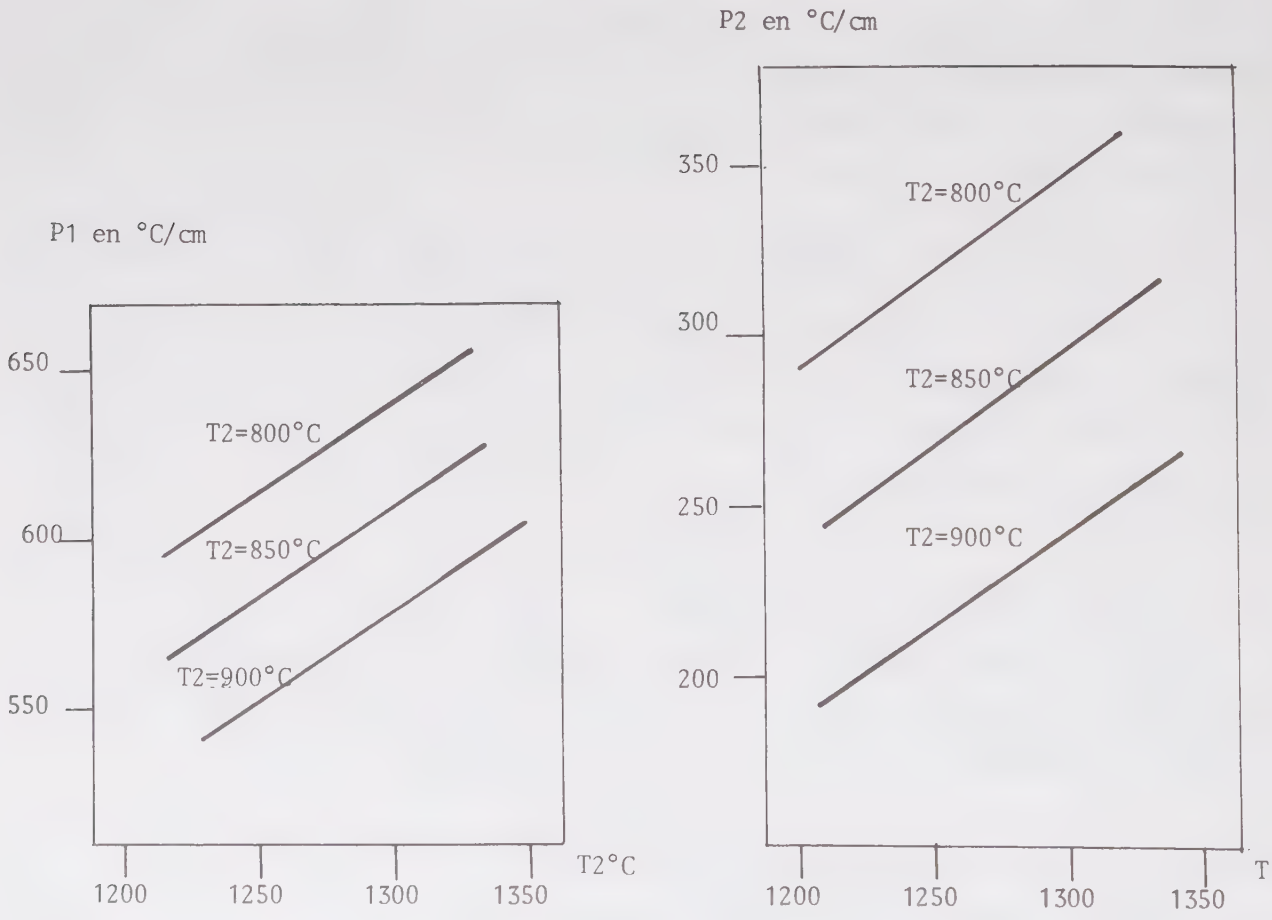


FIGURE 27 THERMIQUE DE L'ECHANTILLON NON GAINE

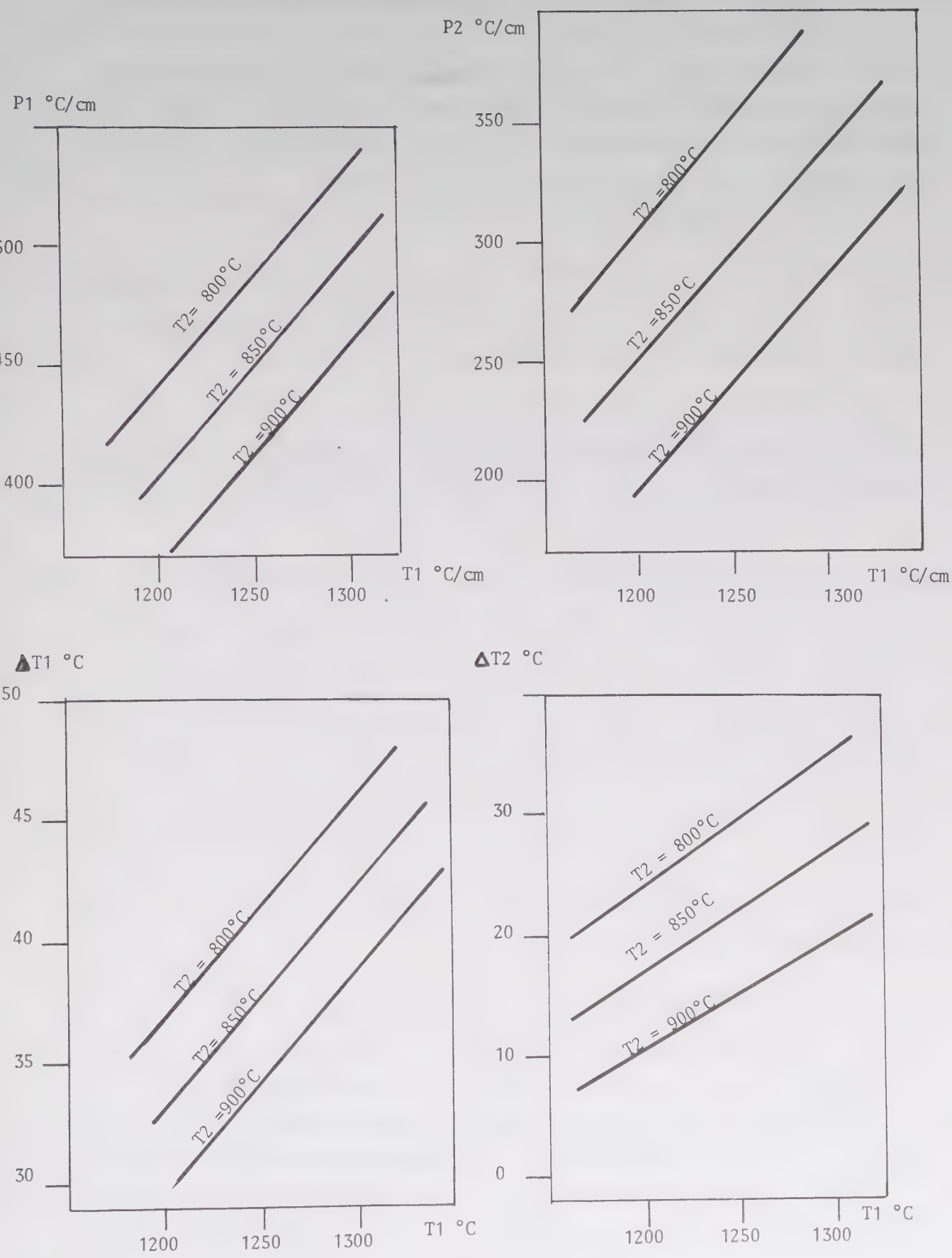


FIGURE 28 THERMIQUE DE L'ECHANTILLON GAINE

IV.2. MESURE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION CHIMIQUE DE L'OXYGENE DANS $(UCe)O_{2-x}$

Les résultats existants sur $(UCe)O_{2-x}$ sont peu nombreux et très disparates. BABER et al [63] ont effectué des expériences de cinétique de réduction avec des échantillons d'$U_{0,8}Ce_{0,2}O_{2-y}$ sous mélange H_2/H_2O pour des stoechiométries de 1,998 à 1,950 entre 800°C et 1100°C.

Le résultat obtenu est :

$$\tilde{D}_o = 3.9\ 10^{-5} \exp\left[-\ 19\ 500/RT\right]\ cm^2/sec \quad \text{soit } 9{,}6\ 10^{-9}\ cm^2/s \text{ à } 900°C$$

BAYOGLU [64], utilisant la même technique sur $(U_{0,7}Ce_{0,3})O_{2-y}$ déduit d'expériences de réduction sous H_2/H_2O la formule :

$$\tilde{D}_o = 3\ 10^{-3} \exp\left[-\ 20\ 300/RT\right]\ cm^2/sec \text{ soit } 5{,}2\ 10^{-7}\ cm^2/s \text{ à } 900°C$$

D'autre part, BAYOGLU donne également une valeur de D déterminée d'après une expérience de cinétique d'oxydation pour $(U_{0,7}Ce_{0,3})O_{2-x}$ à 670°C :

$$\tilde{D} = 2{,}3\ 10^{-6}\ cm^2/s$$

soit une valeur 40 fois supérieure à celle obtenue en réduction.

Un tel phénomène a déjà été constaté par CHEREAU et WADIER [65] sur PuO_{2-x} ; [à 1080°C $D_o = 2{,}6\ 10^{-5}\ cm^2/s$ en réduction et $\tilde{D}_o = 1{,}0\ 10^{-4}\ cm^2/s$ en oxydation]. Les cinétiques de réduction sont donc vraisemblablement commandées par un mécanisme de surface plus lent que le processus de diffusion de l'oxygène à l'intérieur de l'échantillon.

Etant donné la dispersion des résultats (3 ordres de grandeur), nous avons été amenés à effectuer une détermination de $\tilde{D}$ par une méthode dérivée des expériences de redistribution de l'oxygène, l'objectif visé étant de disposer d'une valeur raisonnable du coefficient de diffusion, permettant l'interprétation des cinétiques de migration observées.

. *Principe de la mesure de D par réhomogénéisation.*

Un échantillon de $(U_{0,7}\ Ce_{0,3})O_{2-x}$, traité sous gradient thermique, puis trempé, présente un profil de redistribution en oxygène connu/ IV.3.2./ Cet échantillon, placé dans le montage de mesure électrochimique / II.5.1.) à une température donnée, se réhomogénise. Il est possible de suivre la variation de stoechiométrie à l'une des extrêmités de l'échantillon, en mesurant la force électromotrice délivrée par la pile électrochimique, jusqu'à homogénéisation complète.

Le cycle redistribution-réhomogénéisation s'effectue à bilan d'oxygène pratiquement constant (moins de 10^{-3} de variation de stœchiométrie).

A l'issue de la redistribution opérée sous gradient thermique, l'échantillon présente un profil d'oxygène f(x'). En cours de réhomogénéisation, la concentration c en oxygène évolue suivant la formule donnée par CARSLAW-JAGER [66].

$$(1)\quad c = \frac{1}{\ell}\int_0^{\ell} f(x')\,dx' + \frac{2}{\ell}\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\left[\frac{n\pi}{\ell}\right]^2 Dt\right)\cos\left[\frac{n\pi x}{\ell}\right]\int_0^{\ell} f(x')\cos\left(\frac{n\pi x'}{\ell}\right)dx'$$

à l'extrêmité x = 0 où l'on peut mesurer c, la formule (1) s'écrit :

$$(2)\quad c(t) = \frac{1}{\ell}\int_0^{\ell} f(x')dx' + \frac{2}{\ell}\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\left[\frac{n\pi}{\ell}\right]^2 Dt\right]\int_0^{\ell} f(x')\cos\frac{n\pi x'}{\ell}\,dx'$$

Pour $(U_{0,7}Ce_{0,3})O_{2-x}$, les profils de stœchiométrie mesurés après redistribution sont sensiblement linéaires (IV.3.2.) ; ceci amène une modification notable de la formule (2) qui après calcul s'écrit sous la forme :

$$(3)\quad R = \frac{c(t) - c(0)}{c(\infty) - c(0)} = 1 - \frac{8}{\Pi^2}\sum_{k=0}^{\infty} \exp\left(-\left[(2k+1)\Theta\right]^2\right)\cdot\frac{1}{(2k+1)^2}$$

avec $\Theta = \dfrac{\pi\sqrt{Dt}}{e}$ Voir annexe II pour le détail du calcul.

On peut donc tracer une courbe d'étalonnage du "degré d'avancement" R de la réhomogénéisation, mesuré à une extrêmité de l'échantillon, en fonction de la variable réduite $\Theta = \dfrac{\pi\sqrt{Dt}}{\ell}$. (Figure 29). La valeur $t_{1/2}$ du temps de demi-réaction permet par exemple de calculer :

$$D = \left[\frac{-0{,}696\ .\ \ell}{\Pi}\right]^2 \times \frac{1}{t_{1/2}} = \frac{0{,}0376}{t_{1/2}}$$

La figure 30 donne un exemple de courbe de réhomogénéisation. L'échantillon a été traité deux heures sous gradient thermique, avec une gaine (865°C - 1216°C). L'oxydation au cours du cycle est de dx = 7 10^{-4}; les mesures de stœchiométrie ne sont valables qu'au bout de 7 mn, durée nécessaire à l'établissement du régime thermique du montage. L'incertitude sur la détermination de D provient principalement de l'extrapolation de la courbe vers t=0. On obtient 21 mn < $t_{1/2}$ < 33 mn d'où D = (2,4 $\pm$ 0,5) 10^{-5} cm^2/s.

L'application de la méthode est limitée à l'intervalle de température (750°C - 950°C). En effet au-dessous de 750°C la thorine devient moins conductrice et l'équilibre électrochimique est trop long à s'établir.

D'autre part, si la température est supérieure à 950°C, le temps de demi-réaction devient du même ordre que le temps d'établissement du régime thermique, d'où une forte imprécision sur la valeur de D.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

O/M	Durée de redistribution en heures	Gainage	Etendue de de redistribution	Côté analysé	Température °C	$\tilde{D}$
1,947	2	NON	1,952 - 1,942	Froid	784°C	$1{,}4\ 10^{-5}$
1,961	2	NON	1,966 - 1,955	Froid	949°C	$8{,}0\ 10^{-5}$
1,967	2	OUI	1,961 - 1,973	Chaud	880°C	$2{,}4\ 10^{-5}$

Tableau 5

La détermination, à l'aide des valeurs mesurées, de l'énergie d'activation ΔH de D est assez imprécise: 20 ± 5 k.cal. BAYOGLU a remarqué qu'on n'observait pour les oxydes de ce type, que peu de différence entre les énergies d'activation des domaines sur et sous-stœchiométriques. Pour $(UCe)O_{2+x}$, il a mesuré $\Delta H = 20{,}7$ k.cal.

Les études existant dans le domaine sous-stœchiométrique [1] [2] donnent pour valeurs de ΔH, 19,5 k.cal et 20,3 k.cal. Pour la suite des calculs la valeur $\Delta H = 20{,}3$ k.cal a été adoptée. Le terme préexponentiel est alors calculé à partir de nos mesures, soit :

$$\tilde{D} = 0{,}18 \exp\left[-\frac{20{,}3}{RT}\right]$$

L'ordre de grandeur du coefficient de diffusion obtenu est le même que ceux obtenus en cinétique d'oxydation par BAYOGLU pour $(UPu)O_{2-x}$ [67] et CeO_{2-x} [64] (figure 31)

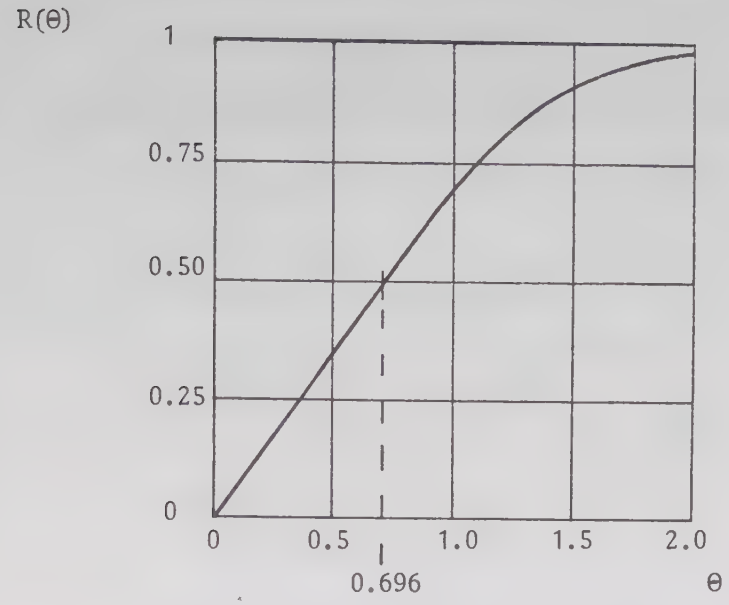


FIGURE 29

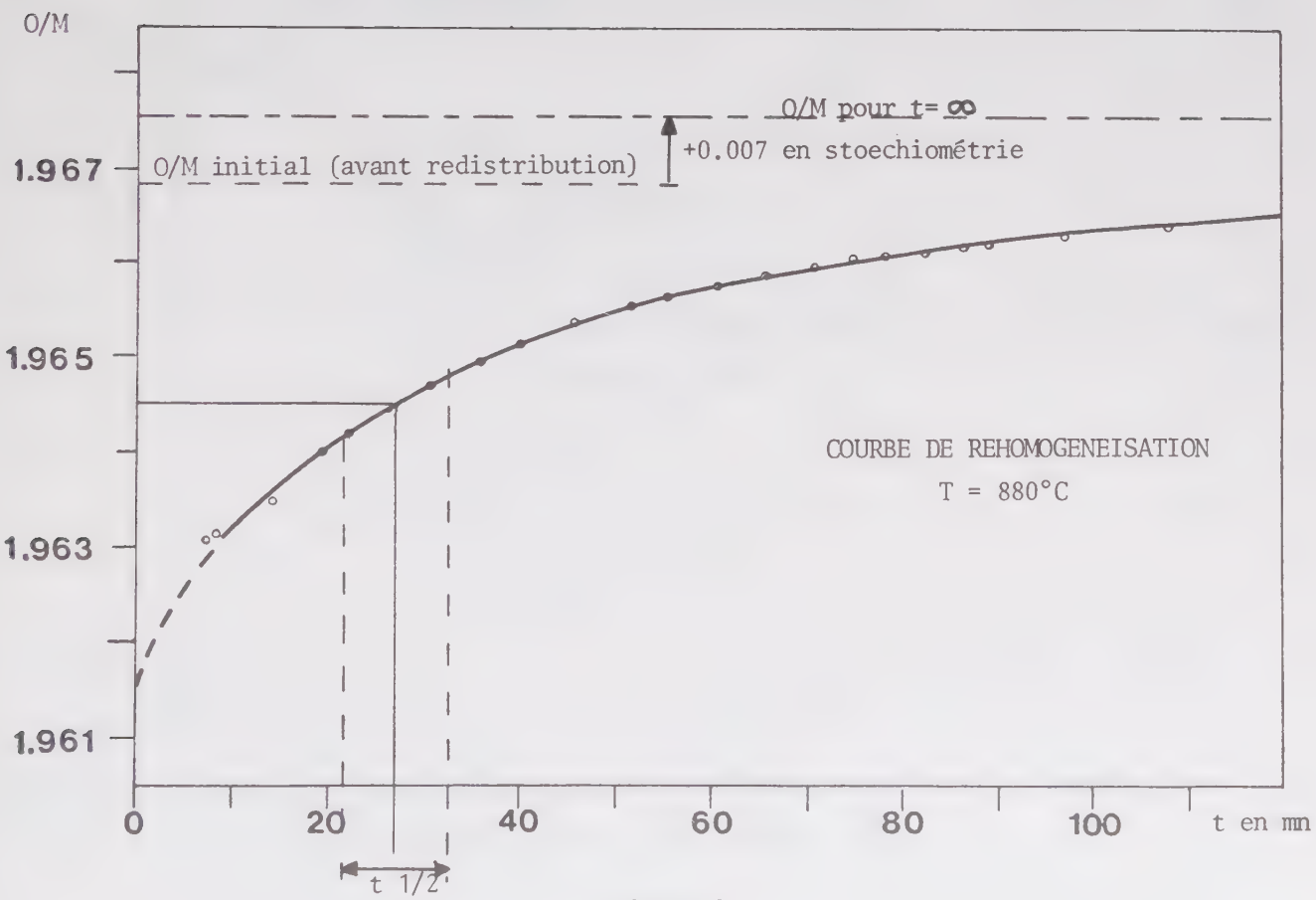


FIGURE 30

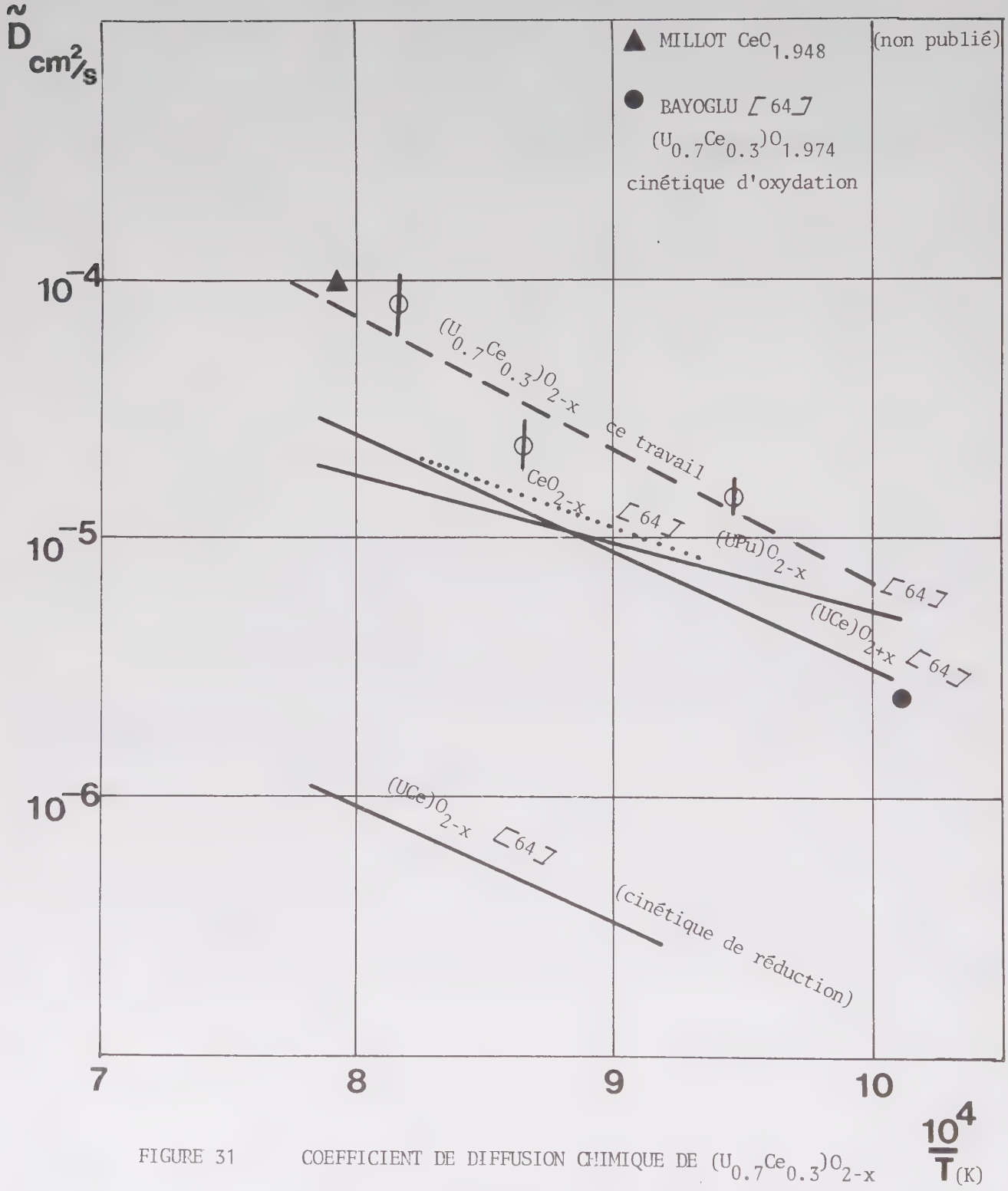
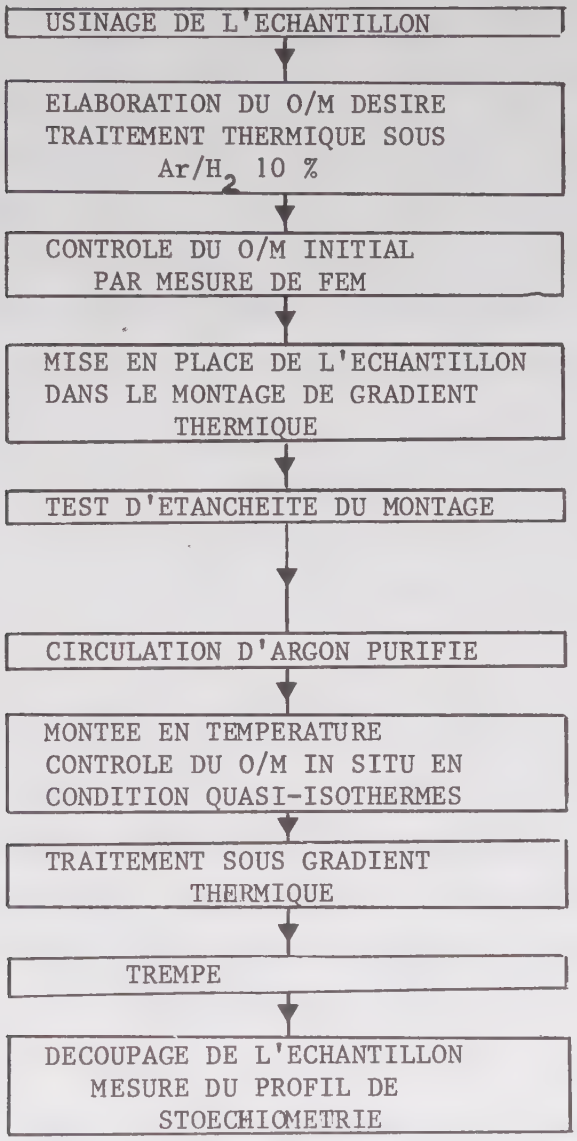


FIGURE 31 COEFFICIENT DE DIFFUSION CHIMIQUE DE $(U_{0.7}Ce_{0.3})O_{2-x}$
COMPARAISON AVEC QUELQUES VALEURS DE LA LITTERATURE

IV.3. REDISTRIBUTION DE L'OXYGENE SOUS GRADIENT THERMIQUE

IV.3.1. Description d'une expérience.

Les différentes séquences d'une expérience peuvent être schématisées par l'organigramme ci-dessous:



L'échantillon est élaboré à la stoechiométrie désirée par traitement thermique dans un courant Ar/H_2 10 %. Un contrôle par pesée et une mesure de FEM en condition isotherme permettent de déterminer le O/M de l'échantillon avant l'introduction de ce dernier dans le montage.

L'échantillon une fois mis en place, l'étanchéité du dispositif est testée grâce à un détecteur de fuite à hélium. Puis le montage est mis sous balayage d'argon purifié pendant plusieurs heures.

Le traitement sous gradient est précédé par le chauffage de l'échantillon par les deux fours, inférieur et annulaire, ce qui permet de se placer en conditions quasi-isothermes vers 800°C (cf.IV.1.2.)

La mesure in situ du O/M, juste avant imposition du gradient, est alors possible. Ceci présente de l'intérêt, car une oxydation notable peut se produire entre la mesure initiale et la mesure in situ de la stoechiométrie, surtout pour O/M < 1,950, comme l'indique le tableau ci-dessous.

Exp.N°	60	80	100	110	150	170	180	190	200
O/M initial	1,987	1,983	1,965	1,946	1,9835	1,949	1,962	1,976	1,941
O/M in situ	1,989	1,983	1,964	1,959	1,9835	1,956	1,963	1,976	1,949
Oxydation	0,002	-	-	0,011	-	0,006	0,001	-	0,008

Tableau 6

L'étanchéité du dispositif étant testée et le gaz de balayage contrôlé, cette oxydation doit être attribuée au dégazage de l'installation lors de la montée en température.

L'échantillon est soumis au gradient thermique en allumant le four à image (FAI) et en coupant simultanément le four annulaire. Un nouvel état thermique s'établit, dans une durée de 10 à 15 mn. Passé ce délai, la pile électrochimique est de nouveau à l'équilibre et fournit des valeurs de FEM correspondant à la stoechiométrie en partie froide. En fin d'expérience le FAI et le four inférieur sont coupés et l'échantillon est trempé. La partie chaude de l'échantillon passe de 1230°C à 450°C en deux minutes.

IV.3.2. Résultats

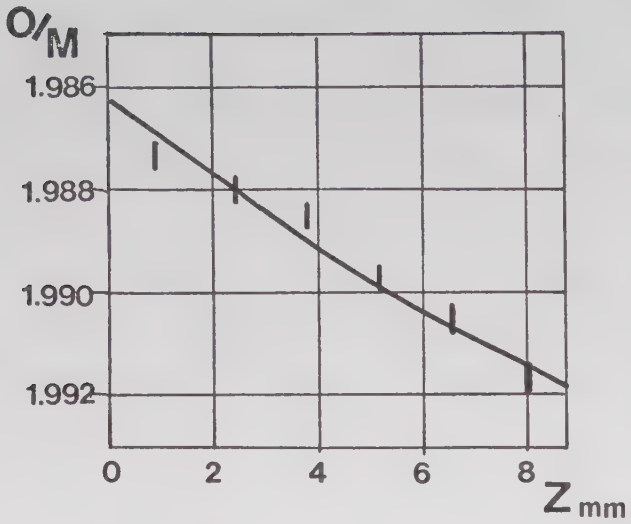
. Mesure de Q - Bilan d'oxygène

Les conditions de traitement ainsi que les résultats des expériences de redistribution sous gradient thermique sont reportées dans le tableau 7 Ainsi qu'il a été précisé précédemment, les expériences ont été effectuées dans deux configurations différentes, avec et sans gainage métallique.

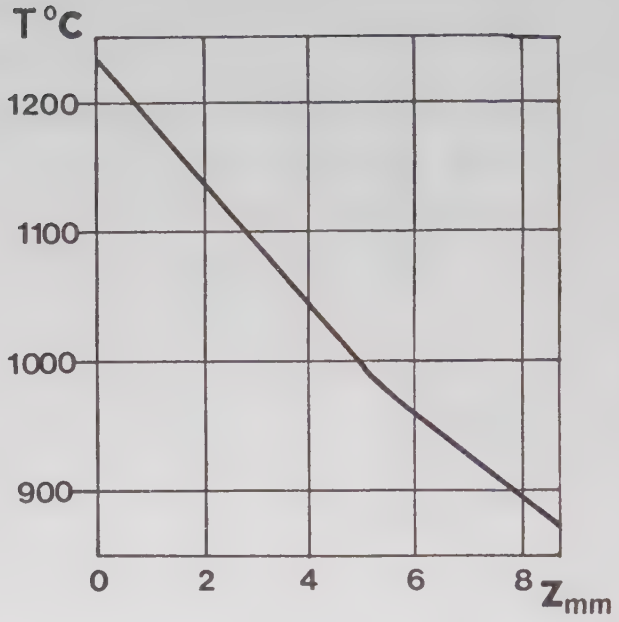
En fin d'expérience l'échantillon trempé est découpé en morceaux dont le O/M est déterminé. Une correction est apportée au résultat de la mesure

N°	Gaine	O/M	T_{inf} °C	T_{sup} °C	Gradient moyen °C/cm	Durée heures	Etendue redistribution en centièmes de O/M	Q calculé KCal/mole
60	oui	1.989	874	1231	410	1,5	0,60	9,5
80	oui	1.983	917	1171	290	2	0.54	9,0
100	oui	1.964	863	1131	304	2	1.15	11,6
110	oui	1.959	870	1167	335	2	1.44	13,0
150	non	1.984	831	1248	476	2	0.78	7,3
170	non	1.956	835	1240	456	2	1.04	7,2
180	non	1.963	837	1232	449	2	1.01	7,15
190	non	1.976	837	1273	491	2	1.06	7,2
200	non	1.949	865	1275	468	5	0.92	6,5

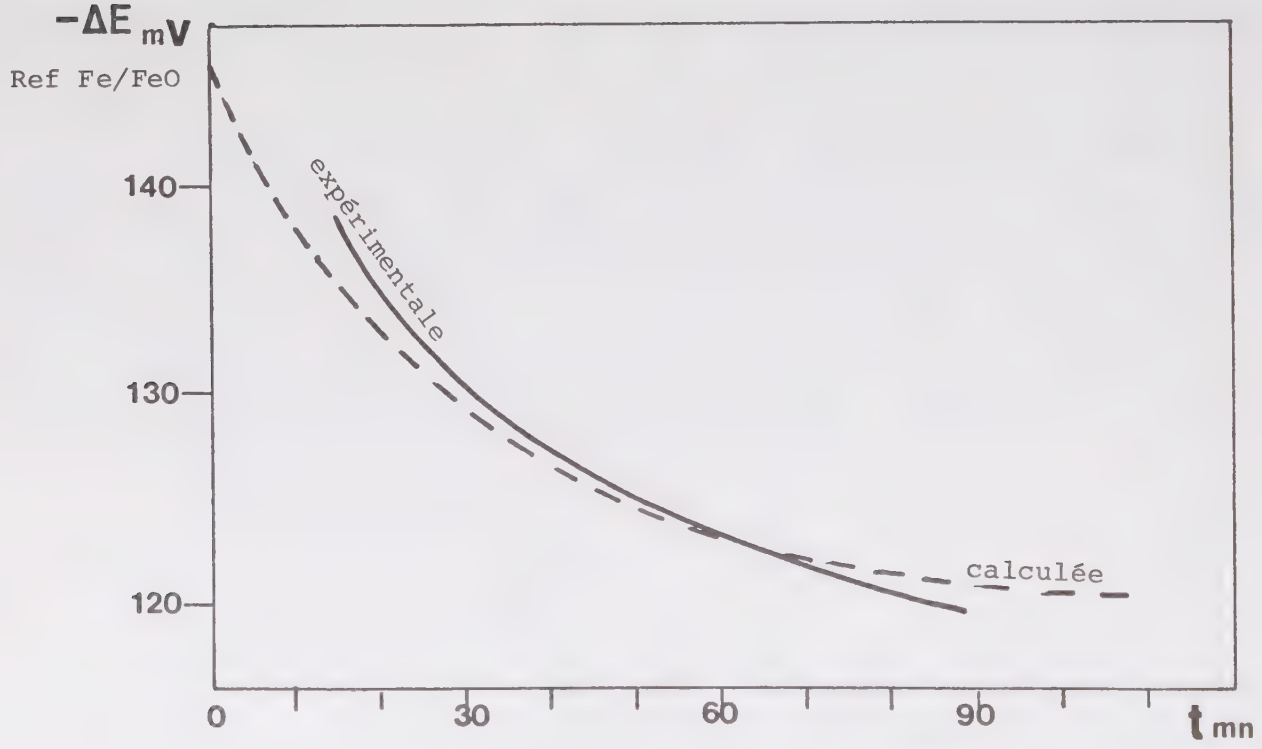
TABLEAU 7



PROFIL DE CONTRATION
EN OXYGENE



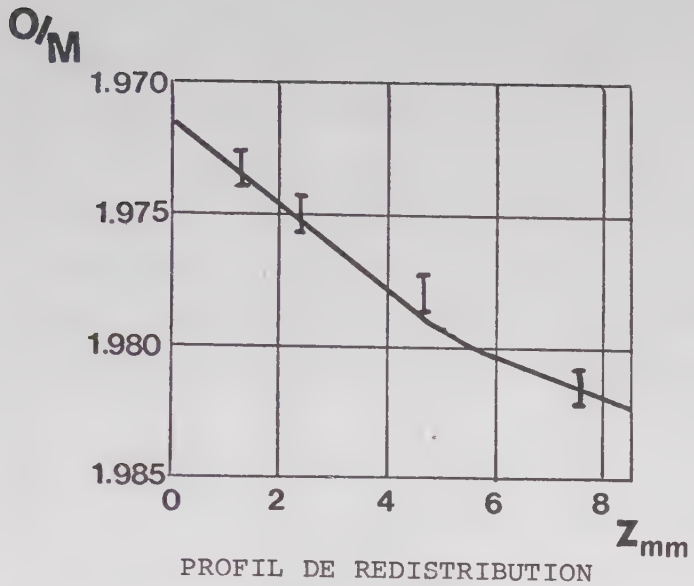
PROFIL DE TEMPERATURE



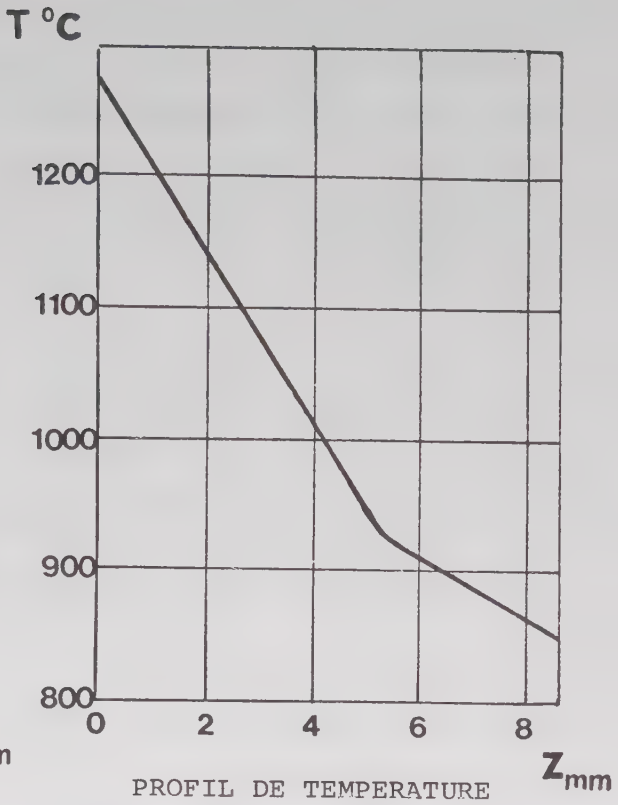
REPONSE DE LA PILE ELECTROCHIMIQUE

EXPERIENCE 60 (avec gainage)

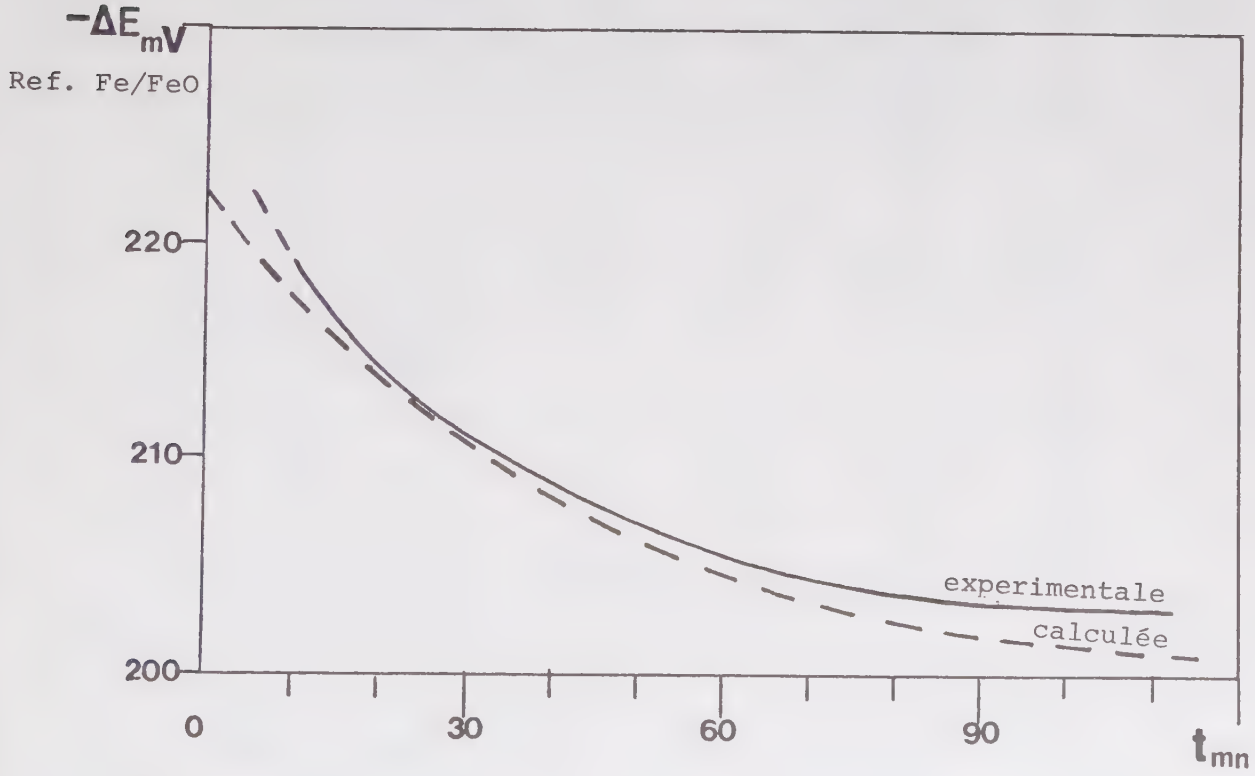
FIGURE 32



PROFIL DE REDISTRIBUTION
EN OXYGENE

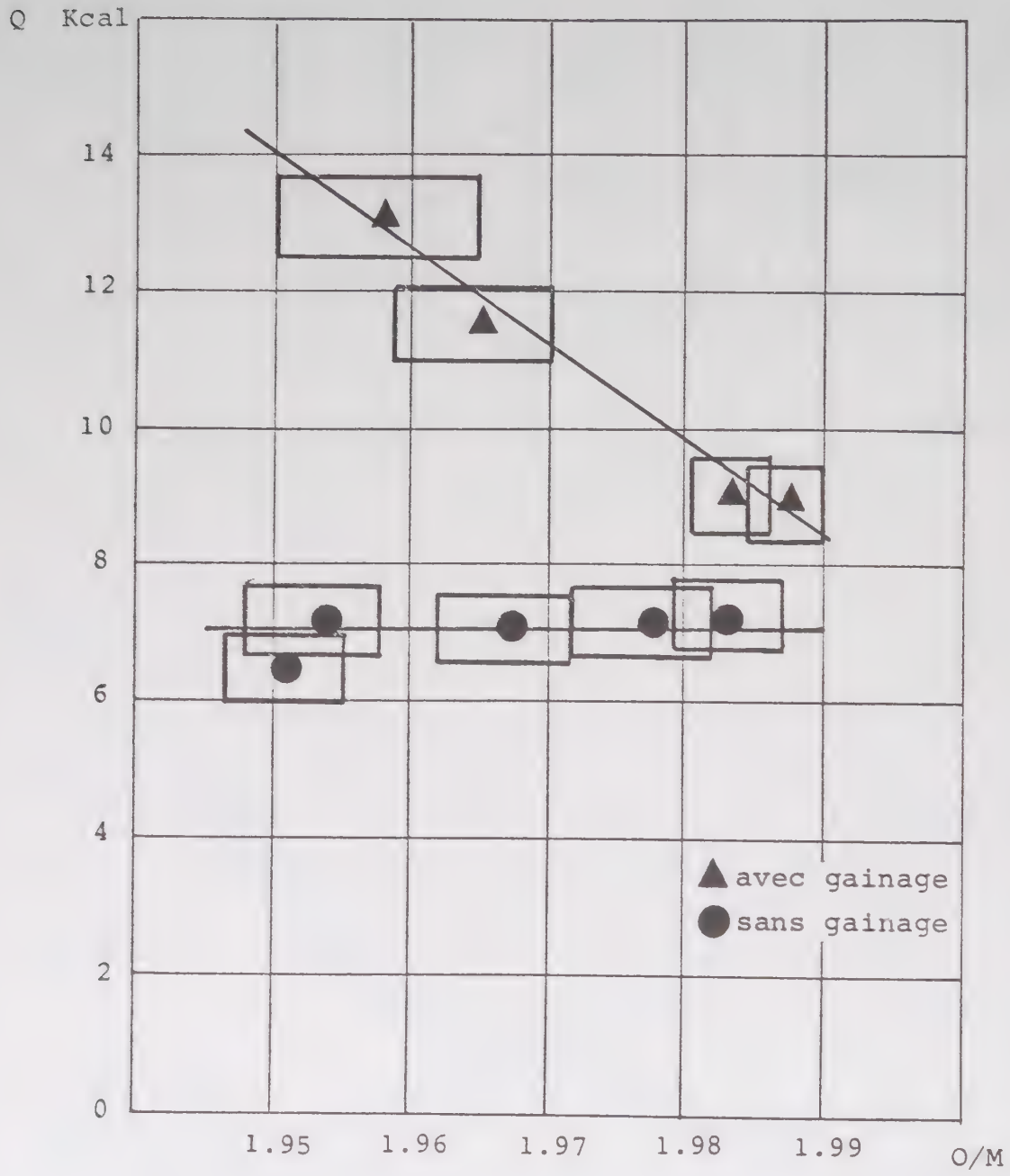


PROFIL DE TEMPERATURE



REPONSE DE LA PILE ELECTROCHIMIQUE
EXPERIENCE 190 (sans gainage)

FIGURE 33



CHALEUR DE TRANSPORT Q POUR $(U_{0.7}Ce_{0.3})O_{2-x}$
EN FONCTION DE LA STOECHIOMETRIE

FIGURE 34

(oxydation à l'air) ; on détermine ainsi un profil de redistribution en oxygène. L'ordre de grandeur de la redistribution est de 10^{-2} en O/M pour un gradient de 400°C/cm, en deux heures, l'oxygène migrant vers la zone froide.

Le programme décrit précédemment permet de calculer la valeur de Q donnant le meilleur accord avec l'expérience, ainsi que la stœchiométrie moyenne de l'échantillon redistribué. On obtient, à 10^{-3} près, la valeur de la stœchiométrie mesurée in situ.

Avec la valeur de Q ainsi déterminée, on peut calculer la variation du O/M au point froid, c'est-à-dire de la FEM de la pile électrochimique. La stœchiométrie moyenne qui assure le meilleur accord avec la FEM mesurée, correspond aussi, à 10^{-3} près, à la valeur initiale de la stœchiométrie mesurée in situ. L'ensemble des expériences s'effectue donc bien à bilan constant.

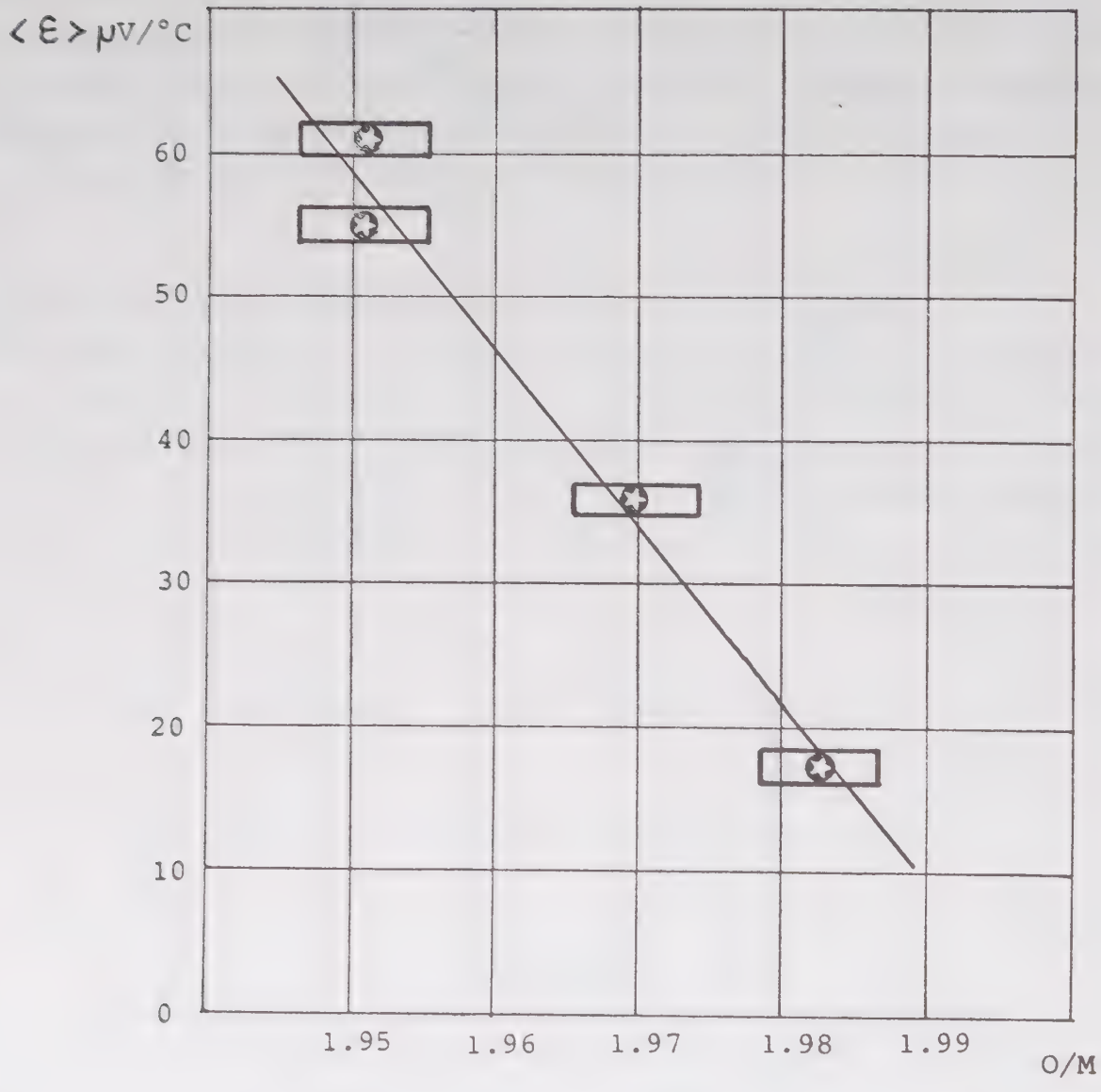
. *Effet Seebeck*

Nous avons pu mesurer, quand l'oxyde n'est pas gainé, la différence de potentiel électrique entre la partie supérieure (chaude) et la partie inférieure de l'échantillon. Le potentiel du point chaud est le plus élevé ; les mesures effectuées sont données ci-dessous (Voltmètre électronique TACUSSEL ARIES 2000, impédance 10^{12} Ω)

N°	Intervalle de température	ΔT	< T > °C	< O/M >	ΔVmV	< ε > μV/°C
200	865 - 1275	410	1070	1,951	25,9 ± 0,5	60 ± 1
210	825 - 1250	425	1040	1,951	23,5 ± 0,5	55 ± 1
230	840 - 1280	440	1060	1,983	7,7 ± 0,5	17,5 ± 1
240	845 - 1265	420	1055	1,970	15,1 ± 0,5	35 ± 1

Tableau 8

D'une manière générale, le pouvoir thermoélectrique ε est fonction de la température et du rapport O/M. La différence de potentiel ΔV est donc mesurée au bout de deux heures de redistribution, la valeur est alors stable (± 0,5 mV), l'état stationnaire presque atteint. Il faut souligner le caractère qualitatif d'une telle détermination de ε, étant donné l'intervalle de température (400°C) considérable et le gradient de concentration en oxygène que présente l'échantillon. La valeur mesurée $< \varepsilon > = \Delta V/\Delta T$ est une valeur moyenne en stœchiométrie et en température.



MESURE DU POUVOIR THERMOELECTRIQUE

FIGURE 35

V. INTERPRETATION

V.1. INTERPRETATION DES RESULTATS SUR $(UCe)O_{2-x}$.

V.1.1. *Chaleur de transport, influence du gainage.*

Les résultats montrent que l'oxygène migre vers la région froide de l'oxyde avec une chaleur de transport Q (mesurée sans gainage).

$$Q = 7,2 \pm 0,5 \text{ k.calories} \ *$$

Cette quantité ne varie pas dans le domaine de stoechiométrie (1,945 - 1,990). Lorsque l'échantillon est gainé, l'effet de redistribution est plus marqué, l'influence du gainage se traduit expérimentalement par l'apparition d'un terme supplémentaire Q_e de même signe que Q :

$$Q_{gainé} = Q_e + Q$$

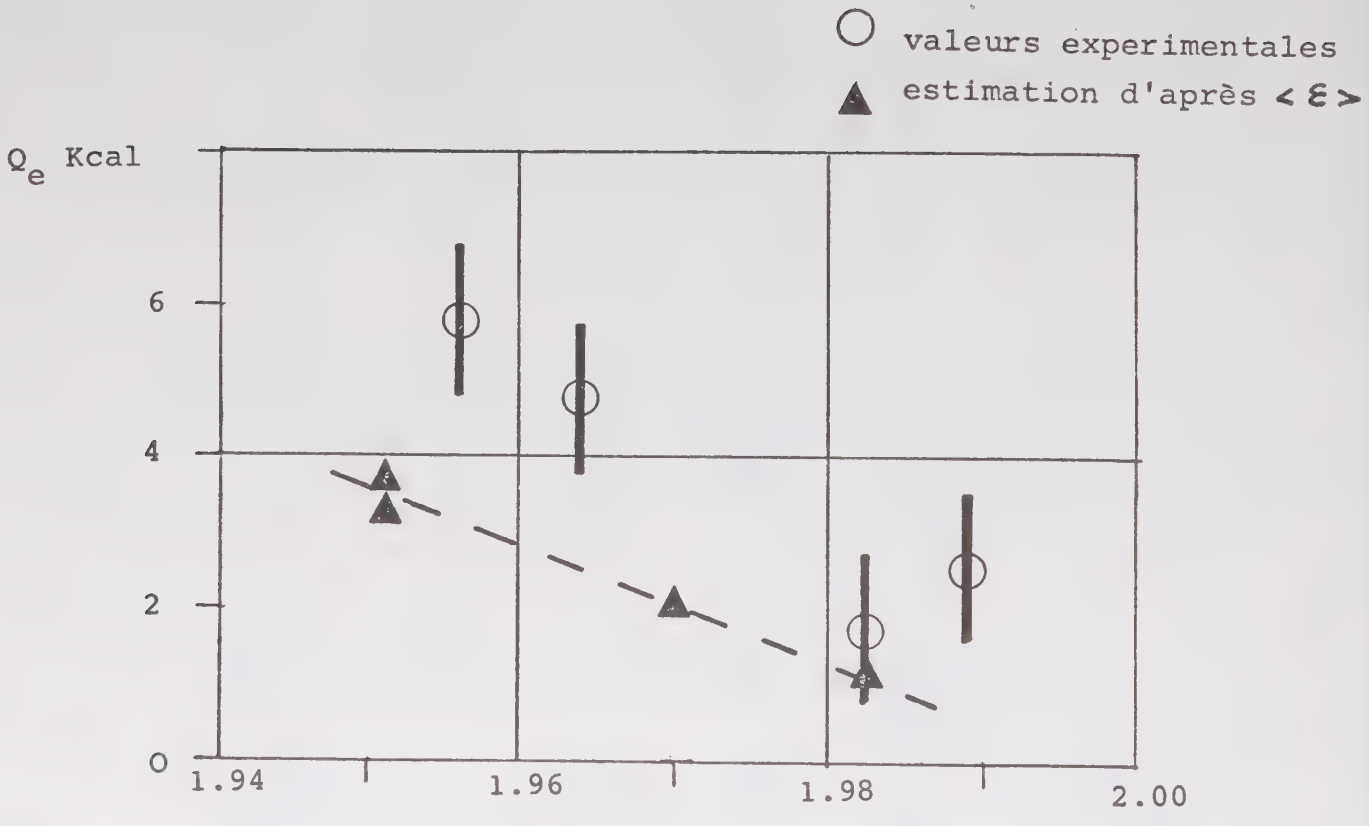
Les valeurs expérimentales de Q_e sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

O/M	1,959	1,964	1,983	1,989
Q_e KCal/mole	$5,8 \pm 1$	$4,4 \pm 1$	$1,8 \pm 1$	$2,3 \pm 1$

Tableau 9

On constate que Q_e décroît quand l'oxyde se rapproche de la stœchiométrie.

* Incertitude: l'incertitude sur Q provient de la dispersion des mesures expérimentales. En effet, pour les durées expérimentales effectuées, le profil obtenu est proche de l'état stationnaire et l'incertitude sur D n'apporte pas d'erreur significative.



COMPARAISON DES VALEURS EXPERIMENTALES DE Q_e
AVEC LES VALEURS ESTIMEES

FIGURE 36

Il est possible d'opérer une vérification à l'aide des mesures d'effet Seebeck. En effet :

$$Q_e = Z_{eff} F \varepsilon T \qquad \text{(cf.III-3)}$$

Le calcul rigoureux nécessitant la connaissance de la fonction $\varepsilon(O/M,T)$, dont on ne dispose pas, nous avons effectué le calcul avec des valeurs moyennes pour et T.

$$Q_e = Z_{eff} F < \varepsilon > < T > \qquad \text{(en joule)}$$

A l'aide des valeurs de $< \varepsilon >$ mesurées, avec $Z_{eff} = 2$ on obtient les valeurs suivantes de Q_e : (Figure 36).

<O/M>	< T > K	$< \varepsilon >$ $\mu V/°C$	Q_e estimé en K.cal.
1,951	1340	60	3,7
1,951	1310	55	3,3
1,970	1330	35	2,1
1,983	1330	17,5	1,1

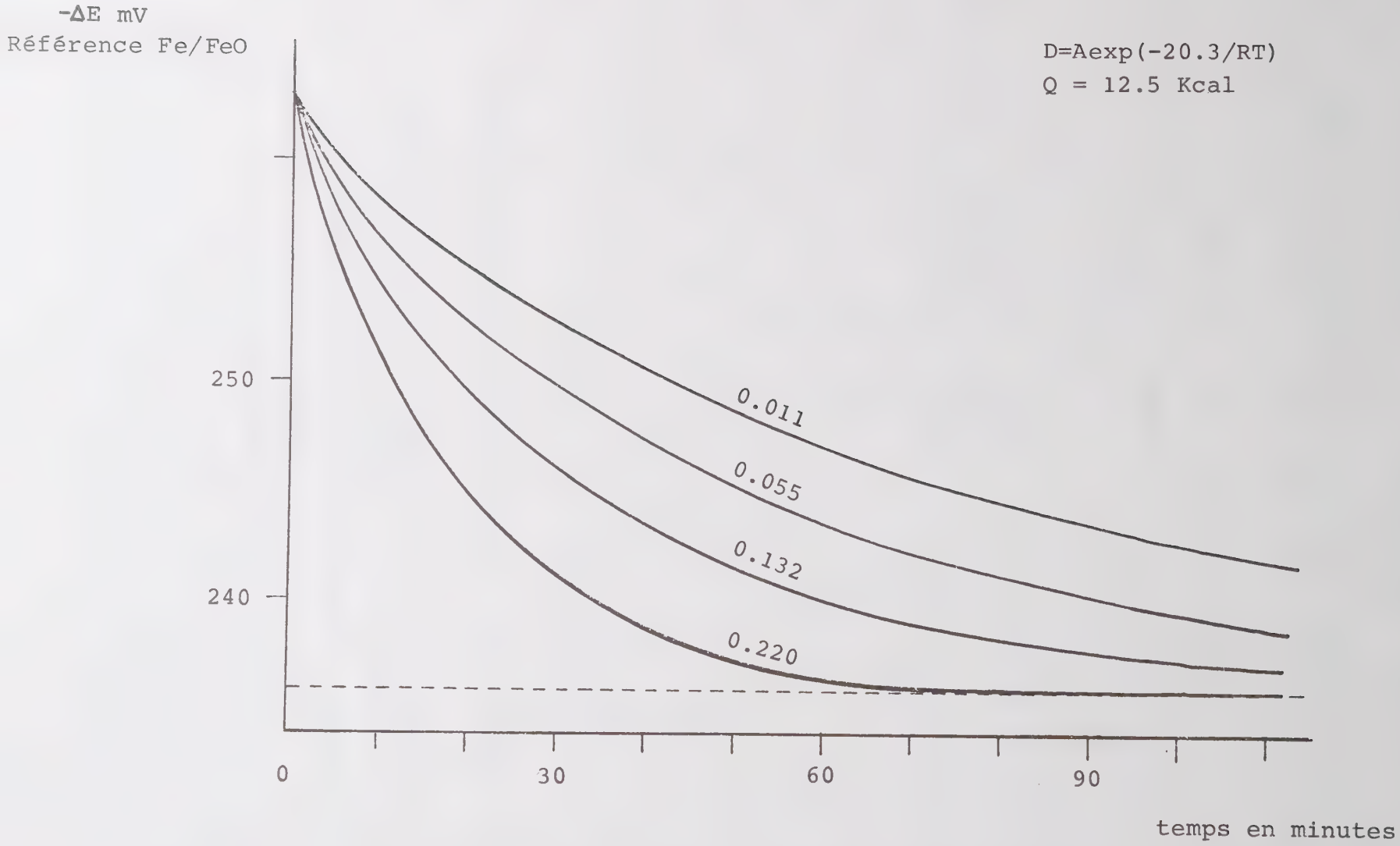
Tableau 10

Compte-tenu des approximations faites, on obtient un accord satisfaisant avec les valeurs de Q_e mesurées ; la décroissance du terme Q_e quand on se rapproche de la stœchiométrie se trouve confirmée.(Figure).

V.1.2. Vérification de l'ordre de grandeur de D. Etat stationnaire.

Une vérification de l'ordre de grandeur du terme préexponentiel A du coefficient de diffusion $\tilde{D} = A \exp\left(-\frac{20,3}{RT}\right)$ est possible à partir de la courbe de FEM en fonction du temps $\Delta E(t)$ dans les expériences de thermodiffusion.

Le calcul, à partir du programme décrit précédemment, montre (fig.37), la variation de la concavité de la courbe $\Delta E(t)$ pour différentes valeurs de A. Pour un coefficient $\tilde{D}$ élevé, la courbe présente une forte concavité et tend rapidement vers l'état stationnaire ; à l'inverse, une valeur faible de $\tilde{D}$ donne une courbe beaucoup plus plate. Suivant ce principe, on peut réaliser un encadrement des valeurs de A pour les expériences de redistribution :



CALCUL DE LA REPONSE DE LA PILE ELECTROCHIMIQUE
AU COURS DU TEMPS. INFLUENCE DU TERME A

FIGURE 37

N°	80	100	110	150	170	180	190
A	0,16±0,04	0,14±0,04	0,21±0,05	0,16±0,04	0,17±0,04	0,19±0,04	0,17±04

Tableau 11

On obtient une vérification de la valeur A = 0.18. Ceci constitue également une justification du modèle de redistribution en phase solide.

Le coefficient de diffusion élevé permet d'atteindre un état voisin de l'état stationnaire rapidement. En théorie, l'état stationnaire n'est atteint qu'au temps infini, mais on peut définir un degré d'avancement $\alpha(t)$:

$$\alpha(t) = \frac{\text{quantité d'oxygène redistribué au temps t}}{\text{quantité d'oxygène redistribué à t = } \infty}$$

Pour $(UCe)O_{2-x}$, compte-tenu des incertitudes sur la valeur de A, un état défini par $\alpha = 0{,}90$ est atteint pour 80 mn $< t <$ 120 mn

V.1.3. Comparaison avec la littérature.

Les seuls résultats existants de thermomigration dans $(UCe)O_{2-x}$ sont ceux de NORRIS [68]. Dans ces expériences, l'échantillon est gainé de platine, le gradient obtenu est de l'ordre de 200°C/cm, vers 1250°C. L'échantillon est soumis au gradient pendant 6 heures puis trempé et découpé en tranches (sous argon). La stoechiométrie de chaque tranche est déterminée par rayons X, et la chaleur de transport Q^* est déduite de la formule :

$$\ell n x = \frac{Q^*}{RT} + \text{cte}$$

Cette formule n'étant pas adéquate, une estimation de Q peut être fournie par :

$$Q = Q^* \cdot \frac{1}{2} \frac{\partial \ell n P_{O_2}}{\partial \ell n x}$$

Le facteur correctif a été calculé à partir des courbes $\overline{\Delta G_{O_2}}(x,t)$ pour $U_{0,7}Ce_{0.3}O_{2-x}$ en fonction de la valence du cérium $V_{ce} = 4 - 2x/y$ et de la température.

N°	y	x	V_{ce}	< T > °C	Q^* Kcal/mole	Correction	Q Kcal/mole
1	0,282	0,003	3,979	1250	40 ± 20	0,85	34 ± 17
2	0,402	0,012	3,940	1300	65 ± 30	1,90	120 ± 60
3	0,402	0,019	3,905	1300	8	1,90	15,2
4	0,402	0,027	3,866	900	2	1,95	3,9
5	0,148	0,020	3,73	1250	0	3,10	0

Tableau 12.

La comparaison des valeurs de NORRIS avec celles de ce travail montre (figure 38) le même sens de redistribution de l'oxygène, qui migre en partie froide. Néanmoins, les valeurs de NORRIS tendent à indiquer une forte variation de Q vers la stoechiométrie.

Ces résultats appellent plusieurs commentaires. Les valeurs voisines de la stoechiométrie (1) et (2) sont très élevées ; dans cette zone (d'après l'auteur) la précision expérimentale est faible (± 50 %). D'autre part, il est vraisemblable que les mesures (1) et (2) se trouvent dans un domaine extrinsèque, ce qui peut fausser le phénomène.

Du côté des faibles stoechiométries, il apparaît un biphasage gênant dans la détermination du O/M (exp 5).

Enfin, l'utilisation d'une méthode de rayons X pour la détermination de O/M sur $(UCe)O_{2-x}$ paraît très délicate et sujette à erreur ; en effet, la mesure s'opère sur de la poudre sous-stoechiométrique très facilement oxydable.

Compte-tenu de ces réserves, il semble qu'il serait nécessaire de disposer d'un plus grand nombre de valeurs expérimentales, de façon à tester la reproductibilité de la méthode pour déterminer Q.

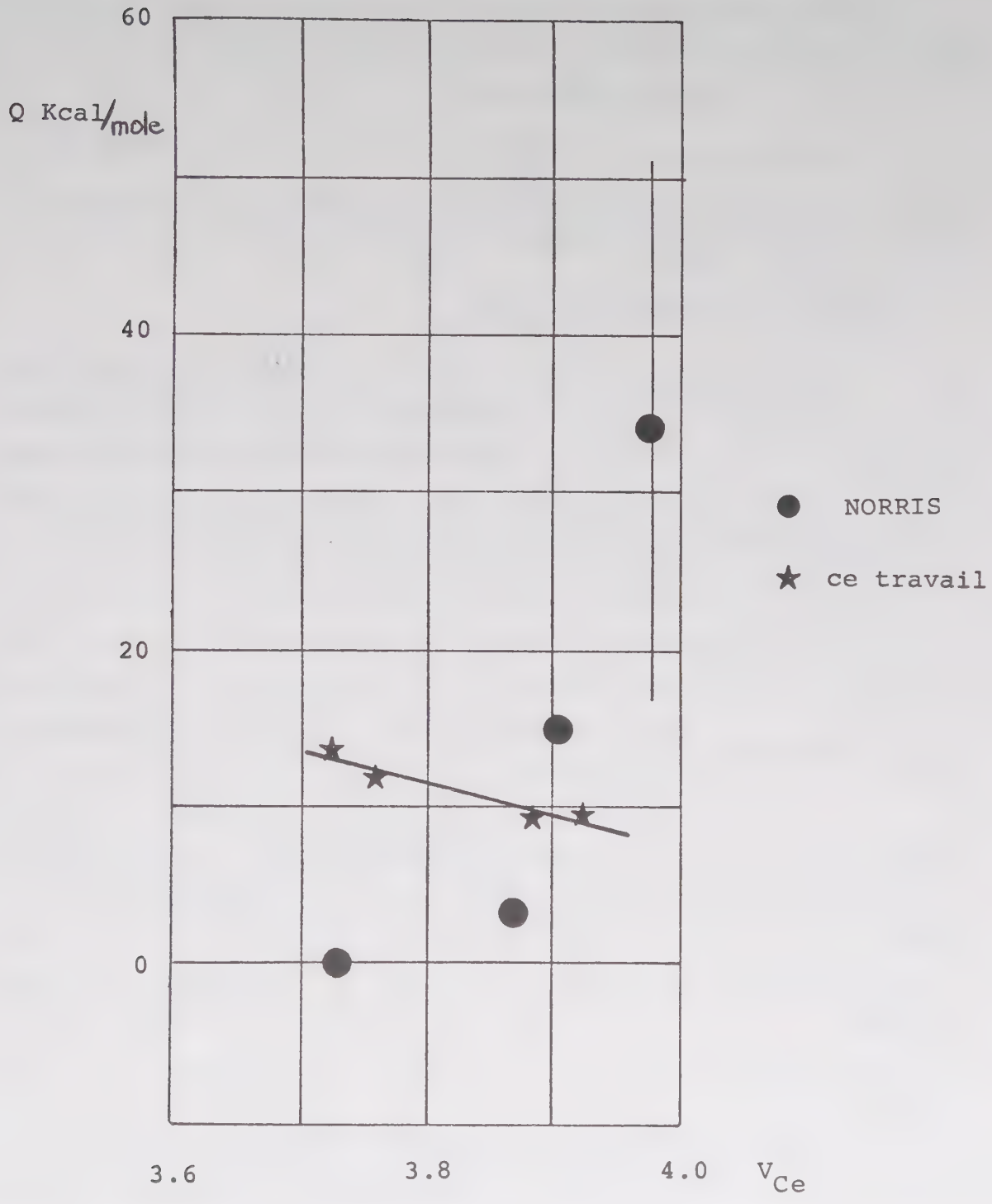


FIGURE 38 CHALEUR DE TRANSPORT Q POUR $(U_{1-y}Ce_y)O_{2-x}$ EN FONCTION DE LA VALENCE DU CERIUM

$V_{Ce} = 4-2x/y$

V.2. VALEURS DE Q POUR $(UPu)O_{2-x}$. COMPARAISON AVEC $(UCe)O_2$

V.2.1. Valeurs de Q pour $(UPu)O_{2-x}$

En ce qui concerne $(UPu)O_{2-x}$, toutes les expériences* ont été effectuées sur des oxydes gainés, et en employant pour le dépouillement la formule:

$$\ell nx = Q^*/RT + cte$$

Le terme correctif $\frac{1}{2}\frac{\partial \ell n\, P_{O_2}}{\partial \ell nx}$ (cf.annexe) a été calculé pour $(UPu)O_{2-x}$. Deux études ont été effectuées sur $(UPu)O_{2-x}$ par AITKEN et al, d'une part et par BOBER et SCHUMACHER d'autre part.

. *Expérience d'AITKEN et al.* [69]

Ces expériences ont été réalisées en empilant des pastilles dans une capsule soumise à un gradient thermique. L'interprétation des résultats est compliquée par la présence de nombreuses interfaces perpendiculaires au gradient thermique. C'est ainsi qu'un état stationnaire n'est atteint qu'au bout d'environ 2000 heures. Les résultats obtenus par AITKEN sont résumés par le tableau suivant (valeurs de Q^* non corrigées) [2]

Type d'expérience	Zone haute température		Zone basse température	
	Température °C	Chaleur de transport Q Kcal/mole	Température °C	Chaleur de transport Q Kcal/mole
Sans espaceur en molybdène	1410-1220	6,2	1220- 930	14,1
Avec espaceur en molybdène	1410-1060	6,3	1060- 950	30,7
Pastilles longues (long pellets)	1445-1070	10,2	1070-1005	26

Tableau 13

* citées dans la littérature

Compte-tenu de la valeur de $\tilde{D}$ dans $(UPu)O_{2-x}$ (comparable à $UCeO_{2-x}$) la redistribution de l'oxygène dans une pastille est rapide (quelques heures).

Le processus limitatif est constitué par le passage de l'oxygène d'une pastille à l'autre, vraisemblablement par un mécanisme de diffusion de surface. L'état stationnaire correspondant à la thermodiffusion seule doit avoir lieu dans la zone haute température ; l'expérience où le nombre d'interfaces est le plus faible (long pellets) donne la meilleure valeur. L'application de la correction donne $Q_{gainé} \simeq 30$ k.cal.

x_{Pu}	O/M	V_{Pu}	< T > °C	Q^*	Correc.	Q.Cal gainé
0,25	1,956	3,648	1200	10.2	3.0	30

Tableau 14

. *Expériences de SARI et SCHUMACHER* [32]

SARI et SCHUMACHER ont effectué des expériences de plus courte durée (quelques heures). La pastille, gainée est soumise à un gradient thermique. Les stoechiométries des parties à haute et basse températures sont déterminées. après trempe de l'échantillon sur des prélèvements par gravimétrie et rayons X. Les incertitudes sur la détermination du O/M sont élevées ($\pm$ 0,006). A l'issue de cette étude SARI et SCHUMACHER proposent la formule :

$$Q^* = [9{,}45 - 5{,}66\ V_{pu} + 0{,}85\ V_{pu}^2]\ 10^2 \text{ k.cal.}$$

Les valeurs de Q^* ont été corrigées (Tableau 15) pour chaque expérience. On observe (figure 39) une grande dispersion des valeurs de Q retenues. Les valeurs de Q n'augmentent pas de façon significative près de la stoechiométrie. La moyenne des valeurs obtenues (en éliminant les expériences 2,5,15 et 20) se situe à la valeur :

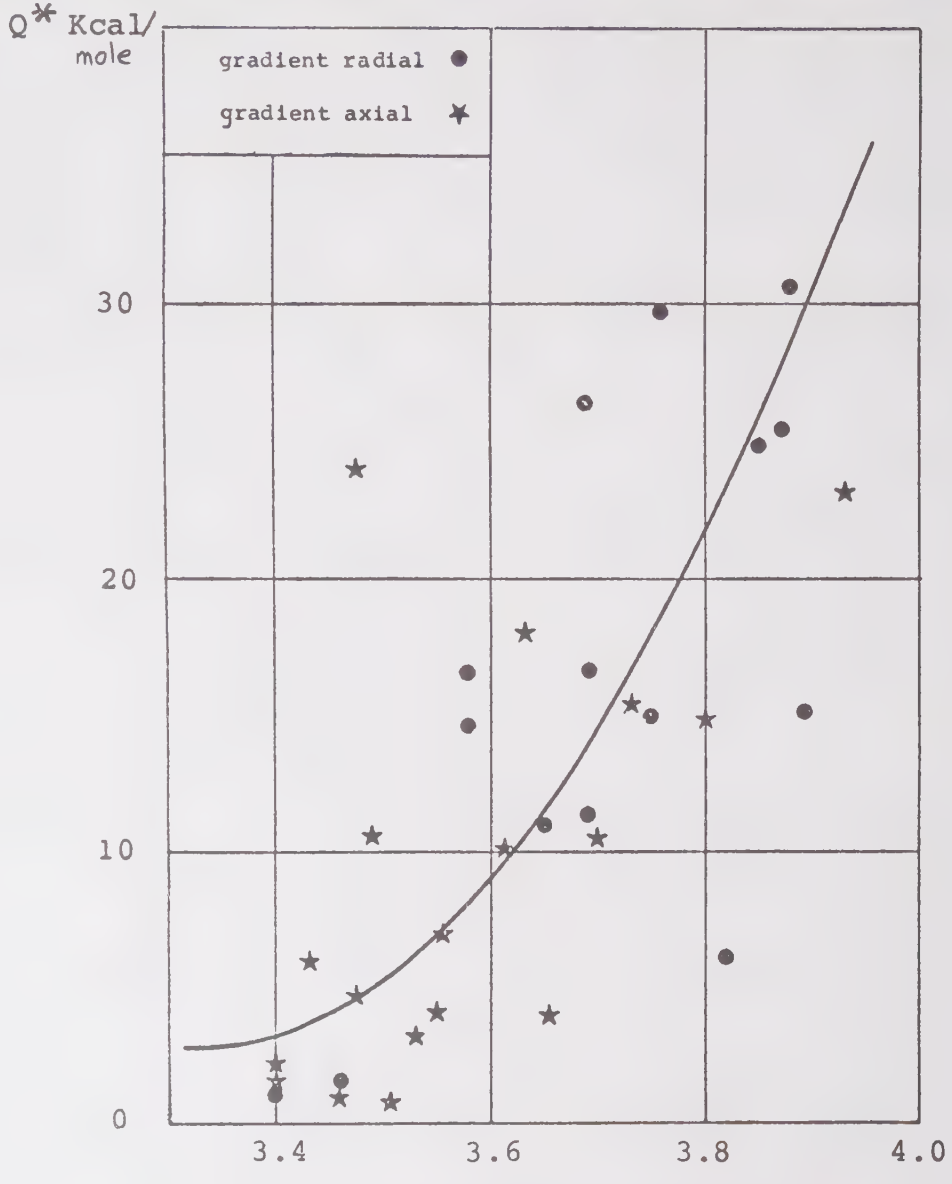
$$Q_{gainé} = (25 \pm 15) \text{ k.cal.}$$

Il n'existe pas dans la littérature de valeurs de chaleur de transport mesurées hors-pile sur $(UPu)O_{2-x}$*. SARI et SCHUMACHER [33] ont mesuré le coefficient Seebeck $\mathcal{E}$ sur $(UPu)O_{2\pm x}$; on en déduit, au moyen de la formule $Q_e = Z_{eff} \mathcal{E}$ TF la part dûe à l'electrotransport(figure 40).

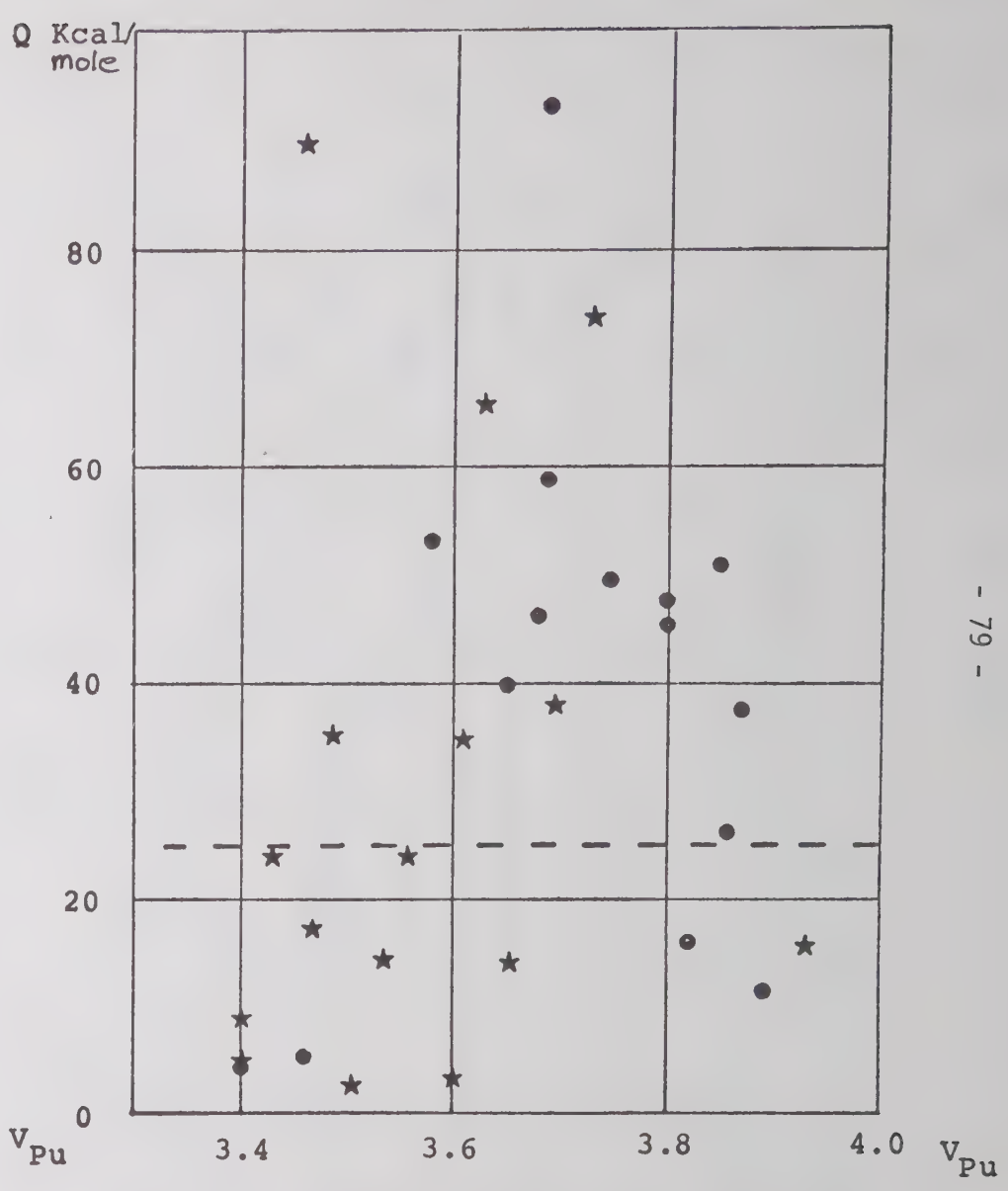
* sans gainage métallique.

	N°	X_{pu}	< T > °C	< O/M >	V_{pu}	$\lvert Q^* \rvert$	$Q_{gainé}$
Gradient radial	1	0.15	1620	1,957	3,433	6,2	24,0
	2	–	1670	1,980	3,733	15,6	74,1
	3	–	1620	1,96	3,467	4,8	17,5
	4	–	1620	1,955	3,40	2,2	9,2
	5	–	1770	1,96	3,467	24,2	90
	6	–	1770	1,945	3,273	0	0
	12	–	1370	1,961	3,487	10,6	35,4
	14	–	1780	1,995	3,933	23,3	15,8
	15	–	1960	1,972	3,633	18,6	66,1
	16	0.20	1690	1,961	3,610	10	35
	17	0.40	1500	1,930	3,652	4	13,9
	18	–	1810	1,911	3,557	7	24,1
	19	–	1440	1,939	3,697	10,3	38,5
	20	–	1950	1,901	3,505	0,8	2,9
	21	–	1670	1,907	3,535	3,3	11,3
	22	0.50	1600	1,95	3,80	14,8	49,1
	23	0.85	1700	1,81	3,553	4,2	14,3
	24	1.00	1570	1,70	3,40	1,6	5,2
	25	1.00	1200	1,73	3,46	1,2	3,6
Gradient axial	7	0.15	1600	1,985	3,80	14,6	48,0
	8	–	2200	1,991	3,88	30,6	26,0
	9	–	1600	1,982	3,76	29,8	129
	10	–	2200	1,992	3,893	15,2	11,4
	11	–	1450	1,968	3,58	16,6	53,6
	13	–	1600	1,985	3,80	14,6	48,0
	26	1,00	2190	1,845	3,69	26,6	93,4
	27	–	1840	1,935	3,87	25,5	37,7
	28	–	2190	1,845	3,69	16,8	59,0
	29	–	1760	1,925	3,85	25	31,2
	30	–	2180	1,875	3,75	15	49,6
	31	–	2000	1,825	3,65	10,5	39,9
	32	–	1990	1,84	3,68	11,2	46,4
	33	–	1860	1,91	3,52	6,2	16,0
	34	–	1200	1,73	3,46	1,6	5,3
	35	–	1570	1,70	3,40	1,2	5,0

Tableau 15

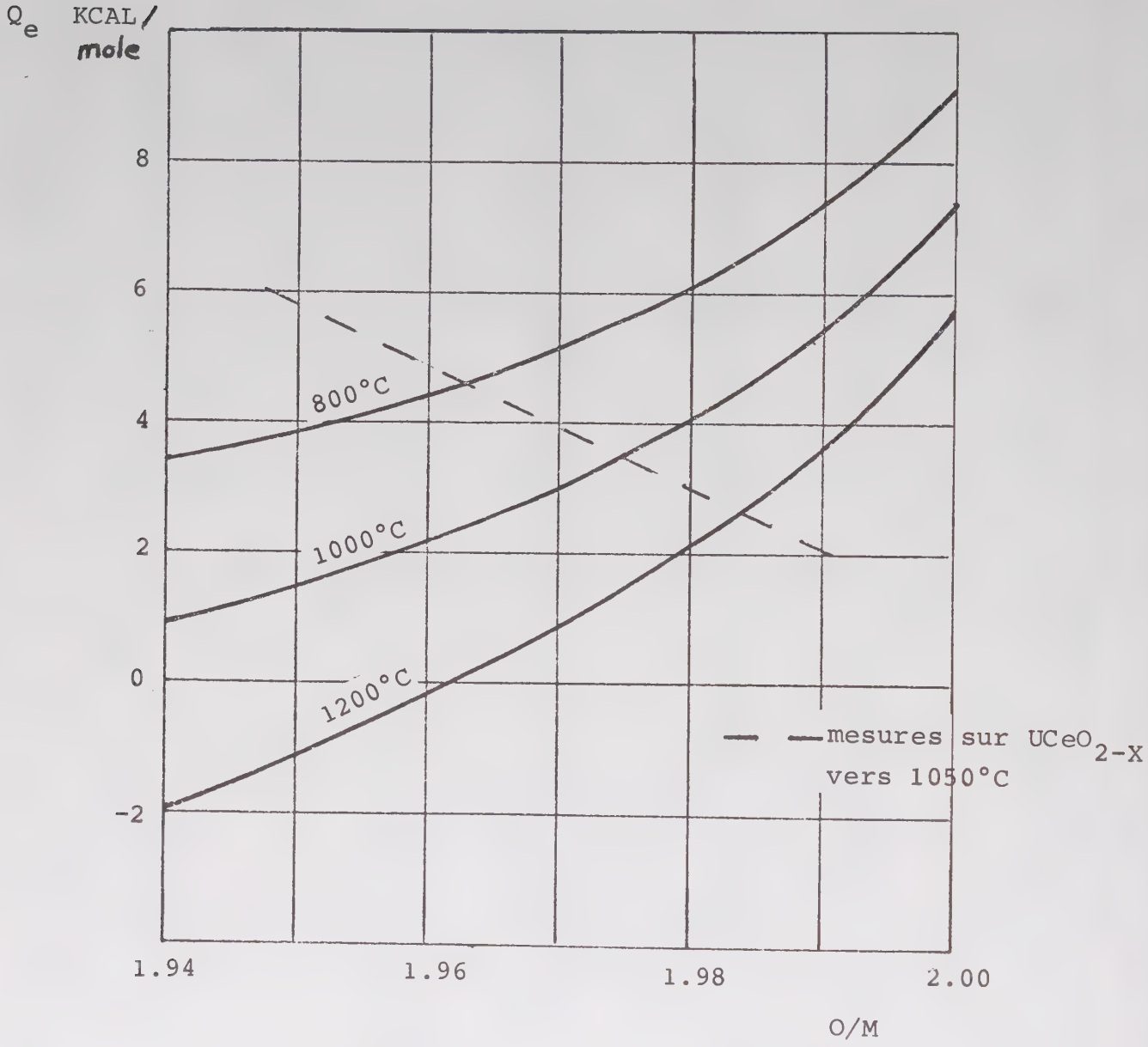


VALEURS DE SARI ET SCHUMACHER
NON CORRIGEES



VALEURS DE SARI ET SCHUMACHER
CORRIGEES

FIGURE 39



CALCUL DE Q_e POUR $U_{0.8}Pu_{0.2}O_{2-X}$

FIGURE 40

La correction (± 5 kcal) est relativement faible devant l'incertitude expérimentale sur $Q_{gainé}$; on peut estimer que :

$$Q \simeq 25 \pm 15 \text{ k.cal.}$$

V.2.2. Comparaison $(UPu)O_{2-x}/(UCe)O_{2-x}$

Comme on peut le voir, les études existantes hors pile, sur $(UPu)O_{2-x}$ sont peu précises en ce qui concerne la détermination de la chaleur de transport Q (25 ± 15 kcal) sans gainage métallique.

La détermination de la variation de Q avec la stoechiométrie nécessiterait des mesures plus fines.

D'après les résultats de cette étude, la valeur de la chaleur de transport pour $(UCe)O_{2-x}$ est de (7 ± 0.5) kcal. Si qualitativement la redistribution de l'oxygène est semblable dans les deux oxydes (l'oxygène migrant au point froid) le phénomène paraît nettement moins accentué dans $(UCe)O_{2-x}$. Une simulation du plutonium par le cérium ne donnera donc sur ce point que des résultats approximatifs.

VI. CALCUL DE THERMOMIGRATION DANS $(UPu)O_{2-x}$

VI.I. CALCUL DE THERMOMIGRATION EN GEOMETRIE CYLINDRIQUE

Il a semblé utile d'effectuer une étude paramétrique de la redistribution de l'oxygène dans le combustible $(UPu)O_{2-x}$ en début de vie du combustible.

Le programme de calcul décrit précédemment (III-4) a été adapté en géométrie cylindrique, principalement en modifiant l'expression de conservation de matière :

$$\frac{\partial c\ (r,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial r}(r,t) - \frac{J(r,t)}{r}$$

Dans le calcul par éléments finis les tranches d'épaisseur dz sont remplacées par des couronnes d'épaisseur Δr. Le profil de température est supposé parabolique, entre la température à coeur T_{Max} et la température de surface T_{min}.

$$T(r) = T_{Max} - kr^2 \quad \text{avec } k = \frac{T_{max} - T_{min}}{r^2_{Max}}$$

Dans le cas de la présence d'un trou central de rayon r_o on aura :

$$T(r) = T_{Max} + 2k\left(r_o^2 \operatorname{Log}\left(\frac{r}{r_o}\right) - \frac{r^2}{2}\right)$$

Le coefficient de diffusion de l'oxygène est celui mesuré par BAYOGLU [64].

$$D = 1{,}9\ 10^{-3} \exp\left[-12900/RT\right] \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Les valeurs de $\frac{\partial \Delta G_{O_2}}{\partial x}$ ont été calculées à partir du modèle proposé par de FRANCO [60].

En définitive, le seul paramètre ajustable est la chaleur de transfert Q^*, supposée indépendante de la stoechiométrie faute de données suffisantes.

VI.2. APPLICATION AUX EXPERIENCES L.

Des mesures de profil radial de stoechiométrie ont été effectuées au sein du DECPu* ; ces expériences ont été menées durant environ 10 heures.** La température a été mesurée au moyen d'un thermocouple gainé introduit dans une colonne de pastilles annulaires. Les aiguilles combustibles ont été trempées rapidement pour éviter toute redistribution, le profil d'oxygène étant déterminé après irradiation par une méthode de rayons X.

	L3	L5	L6
< O/M >	1,940	1,974	1,956
T_{Max} °C	2040	1950	2040
T_{Min} °C	720	720	720
y	0,20	0,187	0,187

Tableau 16

Le programme de redistribution a été employé pour différentes valeurs de Q ; le meilleur accord (Figure 41) a été obtenu pour :

$$Q = (20 \pm 5) \text{ k.cal}$$

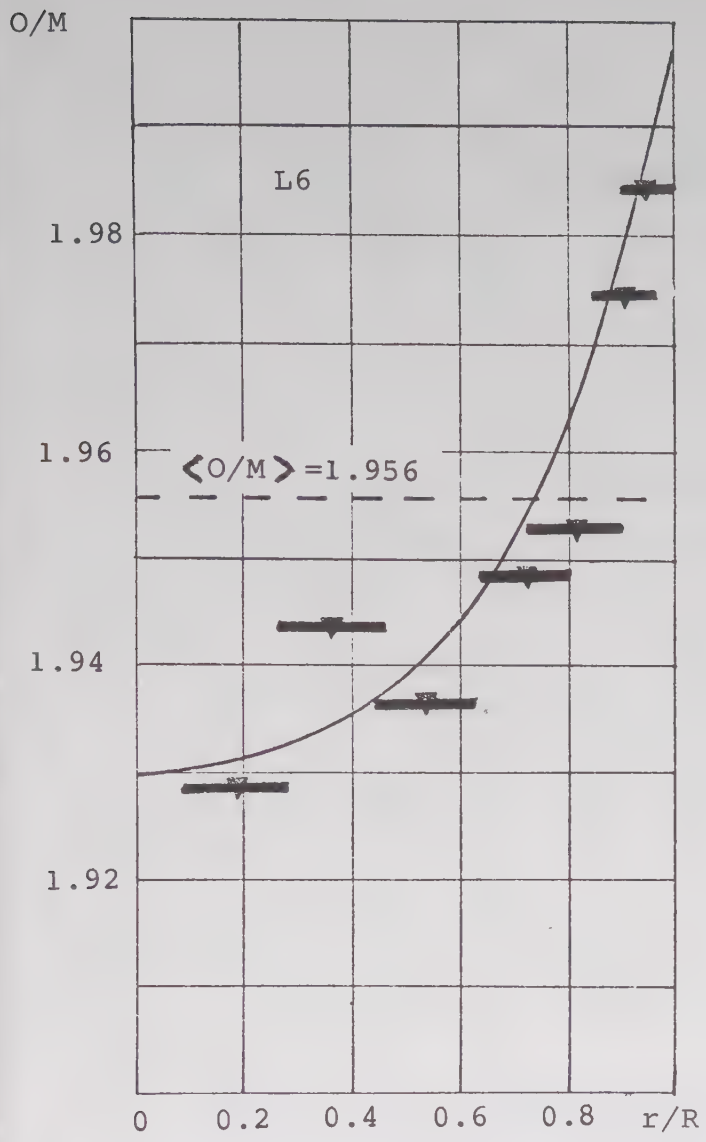
Etant donné que le gradient thermique est cette fois radial et non plus axial, le terme d'electrotransport n'intervient pas . (Pas de court circuit électrique entre le centre et la périphérie).

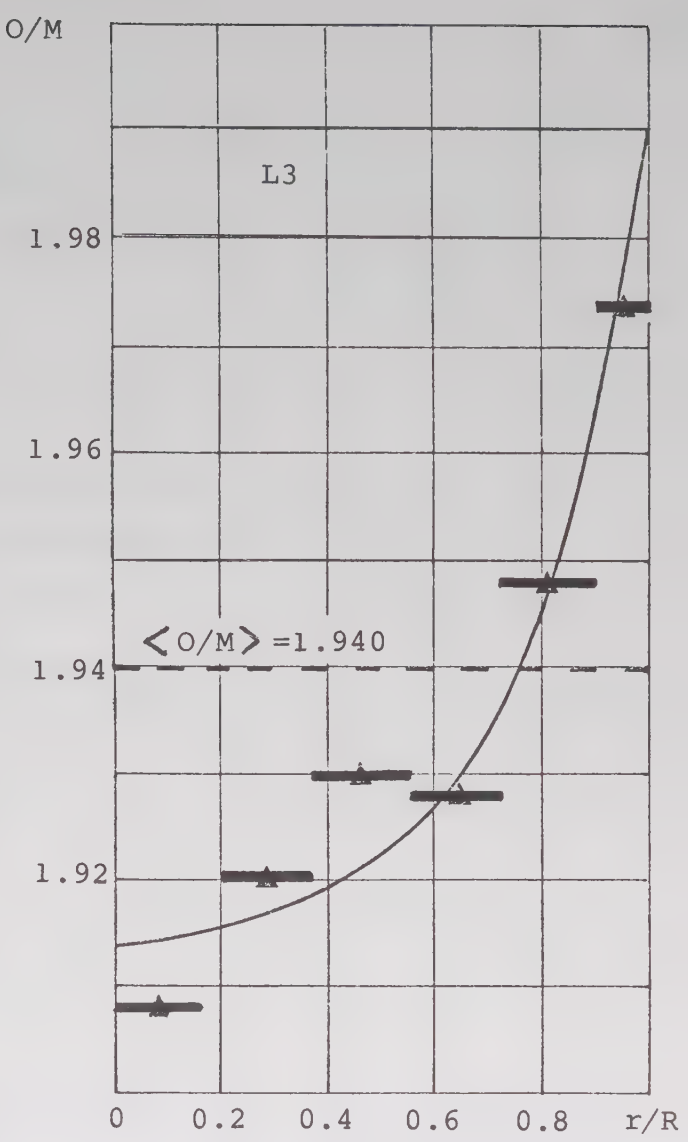
La comparaison avec la valeur de Q obtenue précédemment (25 ± 15) ne permet pas, étant donné la forte incertitude sur les mesures, de faire une estimation de la part de la chaleur de transport due à l'électromigration, dans le cas de gainage métallique de l'échantillon (mesures hors-pile).

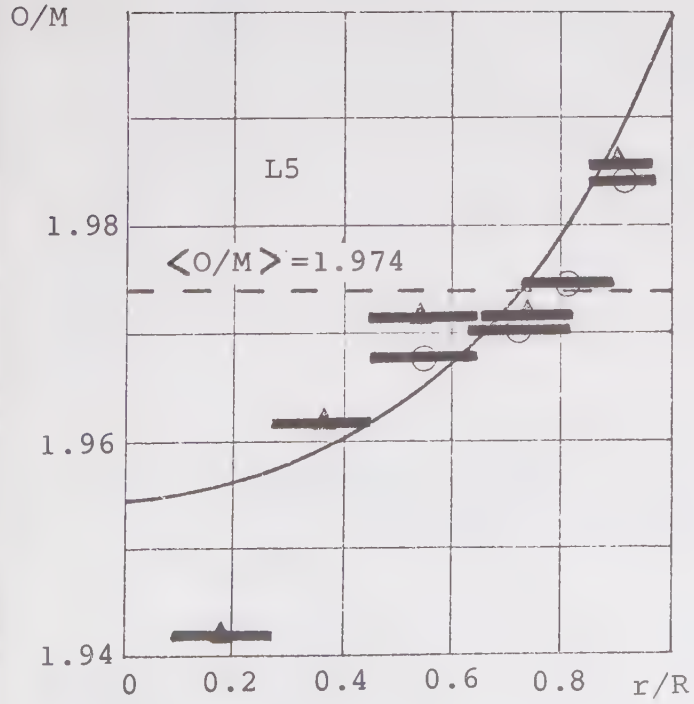
La figure 42 montre le résultat du calcul effectué à l'état stationnaire avec la valeur Q = 20 K.cal en présence d'un trou central.

* Département d'Etudes des Combustibles à Base de Plutonium

** en réacteur thermique

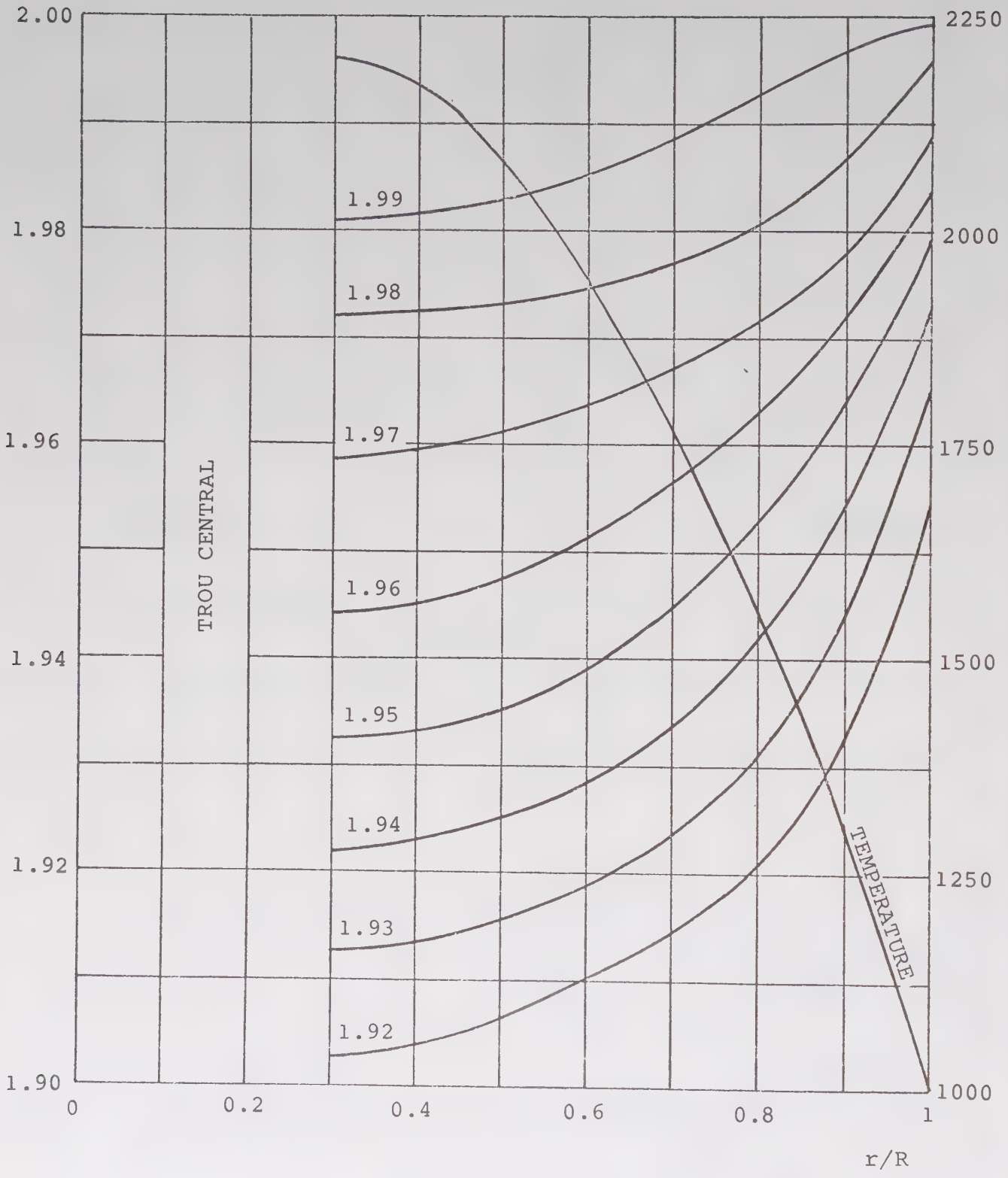






COMPARAISON DES PROFILS EXPERIMENTAUX L3,L5,L6 AVEC LES PROFILS CALCULES POUR Q = 20 Kcal

FIGURE 41



PROFIL RADIAL DE REDISTRIBUTION A L'ETAT STATIONNAIRE DANS $U_{0.8}Pu_{0.2}O_{2-X}$ CALCULE AVEC Q = 20 KCAL

FIGURE 42

VII. CONCLUSION

Afin d'étudier le phénomène de migration de l'oxygène dans le combustible nucléaire $(UPu)O_{2-x}$, sous gradient thermique, un dispositif a été expérimenté en laboratoire avec l'oxyde $(U_{0,7}Ce_{0,3})O_{2-x}$, le cérium simulant le plutonium.

Les échantillons utilisés sont des pastilles d'oxyde fritté (L= 8.75mm, Ø = 6,50 mn) de forte densité (95 % DT), de stœchiométrie variant de 1,95 à 1,99. Deux séries d'expériences, avec gainage et sans gainage métallique [Pt] ont été réalisées.

Le gradient thermique est obtenu en plaçant la partie supérieure de la pastille au foyer d'un four à image. L'activité de l'oxygène en partie froide est suivie durant la redistribution au moyen d'une pile à électrolyte solide (ThO_2, Y_2O_3).

L'échantillon trempé est découpé en tranches dont le O/M est analysé, en utilisant la même technique électrochimique, ce qui permet de déterminer le profil d'oxygène de l'échantillon.

Une expérience d'étalonnage, effectuée à l'aide de thermocouples miniatures (25/100^{e} mm) a permis de connaître les profils de température des échantillons.

La détermination du coefficient de diffusion D de l'oxygène dans $(U_{0,7}Ce_{0,3})O_{2-x}$ a fait l'objet d'une étude vers 900°C. L'ordre de grandeur élevé du coefficient de diffusion (10^{-5} cm^2/s) est le même que celui de l'oxyde $(UPu)O_2$.

Les expériences ont été effectuées pour des durées variant de 1,5 à 5 heures. La température supérieure se situe vers 1200°C, la température inférieure vers 850°C, le gradient moyen étant de l'ordre de 400°C/cm. Le bilan en oxygène est constant au cours de la redistribution (à 0,001 près).

Ces expériences ont montré une migration de l'oxygène en partie froide ; l'influence du gainage métallique a été nettement mise en évidence, la redistribution étant significativement accentuée par sa présence.

L'ordre de grandeur et le sens de variation avec la stoechiométrie du pouvoir thermoélectrique de l'oxyde $(UCe)O_2$ ont également pu être déterminés.

Un traitement théorique de la thermodiffusion en phase solide a été élaboré à partir de la thermodynamique des processus irréversibles. Il en découle que la formule couramment utilisée ($\ell nx = Q^*/RT + cte$) n'est pas applicable au cas des oxydes $(UPu)O_{2-x}$ et $(UCe)O_{2-x}$; un programme de calcul a permis de déterminer les profils théoriques de redistribution ainsi que la variation du O/M en partie froide au cours du temps.

L'accord avec les profils mesurés de stoechiométrie et avec la réponse de la pile électrochimique est satisfaisant. Cette courbe permet une vérification de l'ordre de grandeur de D utilisé. La presque totalité (90 %) de l'oxygène se redistribue en moins de deux heures.

La chaleur de transport Q obtenue pour les échantillons non gainés ne varie pas de façon significative* : entre 1,95 et 1,99 , $Q = 7,2 \pm 0,5$ k.cal.

Le gainage métallique est responsable de l'apparition d'un terme supplémentaire Q_e, attribué à l'électrotransport. Des mesures du pouvoir thermoélectrique effectuées sur $(UCe)O_2$ confirment cette interprétation.

L'application du modèle utilisé au cas de la redistribution radiale de l'oxygène dans $(UPu)O_2$ semble convenir en début de vie du combustible, avec $Q \simeq (20 \pm 5)$K.cal.

La redistribution de l'oxygène présente de grandes similitudes pour $(UCe)O_{2-x}$ et $(UPu)O_{2-x}$, en ce qui concerne le sens et la cinétique de redistribution ; néanmoins le phénomène apparaît moins marqué pour $(UCe)O_{2-x}$ que pour $(UPu)O_{2-x}$. Une détermination précise de la chaleur de transport du combustible $(UPu)O_{2-x}$ reste encore à faire, compte-tenu de la grande dispersion des résultats existants.

* avec la stœchiométrie

ANNEXE 1

CONTROLE ET MESURES DES PRESSIONS PARTIELLES D'OXYGENE DE L'ATMOSPHERE.

La nécessité de contrôler les pressions partielles d'oxygène dans les expériences de gradient thermique nous a incités à développer des techniques de mesures électrochimiques avec le concours de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, ce qui nous a donné, par ailleurs, l'occasion de fabriquer sur place des pompes et jauges électrochimiques à oxygène. Une étude détaillée du comportement des cellules à oxygène, en particulier des jauges et pompes à oxygène a été faite par FOULETIER [70].

Nous rappellerons simplement le principe de fonctionnement et de mesure de ce type d'appareil.

Principe

Entre les deux faces d'une paroi étanche (électrolyte solide conducteur par les ions O^{2-}) en contact avec des pressions d'oxygène différentes P_1 et P_2, apparaît une tension donnée par la relation de NERNST) :

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_1}{P_2}$$

E : force électromotrice
R : constante des gaz parfaits
T : température absolue de travail
F : Faraday 1 F = 96500 cb
P_1 : pression d'oxygène d'un côté de la paroi
P_2 : pression d'oxygène de l'autre côté de la paroi

Lorsque les paramètres T et P_2 sont connus, la mesure de la différence de potentiel E constitue une mesure de la pression d'oxygène P_1. Pratiquement, P_2 est la pression partielle de l'oxygène dans l'air.

. *Jauge à oxygène*

Elle est constituée d'un tube de zircone dopée à l'oxyde d'yttrium sur lequel un anneau de 3 mm de largeur en platine poreux est déposé extérieurement et intérieurement. Des électrodes de platine permettent la mesure de E. Un thermocouple de Pt-PtIr 10 % indique la température à l'intérieur du tube de zircone (voir figure 43).

. *Pompe à oxygène*

Elles sont utilisées pour modifier la teneur en oxygène d'un gaz ou dans une enceinte. Les pompes à oxygène sont constituées d'un tube d'oxyde électrolyte solide (ZrO_2-Y_2O_3), revêtu sur ses deux faces par du platine. La pression partielle PO_2 à l'intétieur du tube varie avec l'intensité du courant I qui traverse la pompe suivant la relation :

$$PO_2 = (C + 0{,}209\,\frac{I}{D})P_o$$

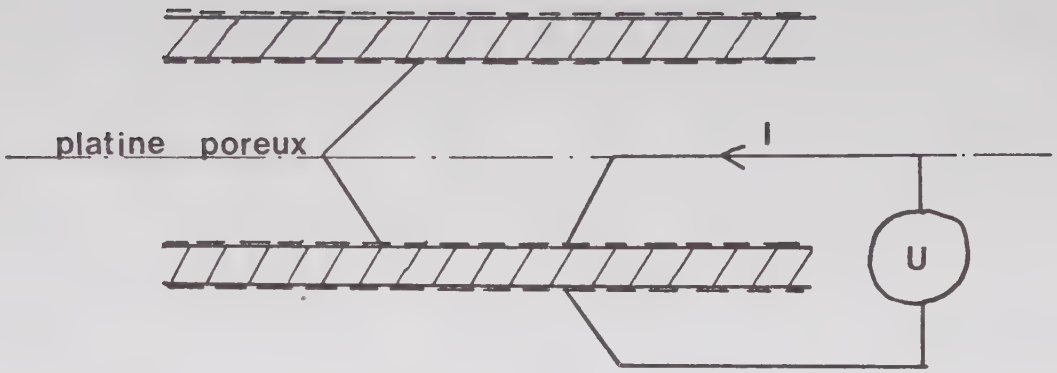
P_o : pression totale en atmosphère

D : débit du gaz porteur en $l.h^{-1}$

C : fraction molaire initiale d'oxygène

I : intensité

POMPE A OXYGENE



JAUGE A OXYGENE

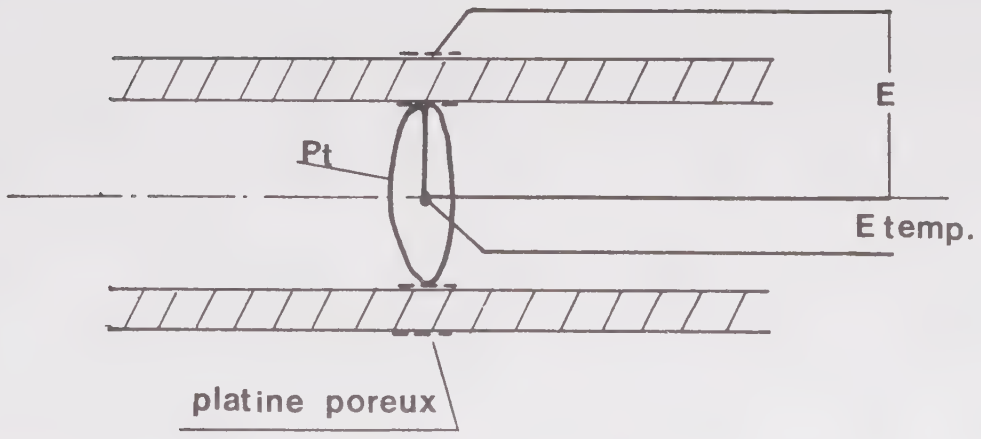


figure 43

ANNEXE II - CALCUL DE R [θ]

D'après CARSLAW et JAGER [66] la concentration d'oxygène c dans la pastille est donnée par (1), ou f(x') représente le profil d'oxygène à l'instant t = 0.

$$(1)\quad c = \frac{1}{\ell}\int_o^{\ell} f(x')dx' + \frac{2}{\ell}\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{\ell}\right)^2 Dt\right] \cos\left(\frac{n\pi x}{\ell}\right)\int_o^{\ell} f(x')\cos\left(\frac{n\pi x'}{\ell}\right)dx'$$

Pour x = 0 on peut écrire :

$$(2)\quad c = \frac{1}{\ell}\int_o^{\ell} f(x')dx' + \frac{2}{\ell}\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{\ell}\right)^2 Dt\right]\int_o^{\ell} f(x')\cos\left(\frac{n\pi x'}{\ell}\right)dx'$$

Posons :

$$C_\infty = \frac{1}{\ell}\int_o^{\ell} f(x')dx' \quad \text{concentration moyenne en l'oxygène.}$$

Dans le cas d'un profil linéaire $f(x') = \alpha x' + \beta$, avec $\beta = C_o$

Comme :

$$C_\infty = \frac{1}{\ell}\int_o^{\ell} (\alpha x' + \beta)\,dx' = \frac{1}{\ell}\left[\frac{\alpha\ell^2}{2} + \beta\ell\right] \text{ il vient } \alpha = \frac{2}{\ell}\left[c_\infty - c_o\right]$$

Posons :

$$\theta = \frac{\Pi}{\ell}\sqrt{Dt}\ ;\ \text{la formule (2) donne}$$

$$(3)\quad c(t) - (c_\infty) = \frac{2}{\ell}\sum_{n=1}^{\infty} \exp - \left[n\theta\right]^2 \Big[\underbrace{\alpha\int_o^{\ell} x'\cos\left(\frac{n\pi x'}{\ell}\right)dx'}_{A} + \underbrace{\beta\int_o^{\ell}\cos\left(\frac{n\pi x'}{\ell}\right)dx}_{B}\Big|$$

Le terme B est nul ; calculons A :

$$A = \alpha\int_o^{\ell} x'\cos\left(\frac{n\pi x'}{\ell}\right)dx' = \frac{\alpha\ell}{n\pi}\left[\left[x'\sin\frac{n\pi x'}{\ell}\right]_o^{\ell} - \int_o^{\ell}\sin\frac{n\pi x'}{\ell}\,dx'\right]$$

$$A = \alpha \left(\frac{\ell}{n\pi}\right)^2 \left[\cos \frac{n\pi x'}{\ell}\right]_o^{\ell} = \alpha \left[\frac{\ell}{n\pi}\right]^2 \left[\cos(n\pi) - 1\right]$$

Donc :

$$A = -2\alpha \left(\frac{\ell}{n\pi}\right)^2 \qquad \text{pour n impair}$$

$$0 \qquad \text{pour n pair}$$

L'expression (3) se simplifie donc :

$$(4) \qquad \frac{c(t) - c(\infty)}{c(\infty) - c(o)} = -\frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp -\left[(2k+1)\,\theta\right]^2$$

D'où en définitive :

$$R\left[\theta\right] = \frac{c(t) - c(o)}{c(\infty) - c(o)} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp - \left[(2k+1)\,\theta\right]^2$$

TEMPERATURES °C

	1000	1050.1100.1150.1200	1250	1300.1350.1400.1450	1500	1550.1600.1650.1700	1750	1800.1850.1900.1950	2000.	
3.600	2.49	2.63 2.75 2.86 2.95	3.04	3.11 3.18 3.23 3.29	3.33	3.36 3.41 3.44 3.46	3.48	3.50 3.52 3.52 3.52	3.50	3.600
3.610	2.47	2.61 2.74 2.85 2.95	3.04	3.12 3.19 3.25 3.31	3.36	3.39 3.44 3.47 3.50	3.52	3.54 3.56 3.56 3.56	3.54	3.610
3.620	2.44	2.59 2.72 2.84 2.95	3.05	3.13 3.21 3.28 3.34	3.39	3.44 3.48 3.52 3.54	3.58	3.59 3.62 3.61 3.60	3.59	3.620
3.630	2.42	2.57 2.71 2.84 2.96	3.06	3.15 3.24 3.31 3.37	3.43	3.48 3.53 3.58 3.60	3.64	3.67 3.67 3.67 3.66	3.64	3.630
3.640	2.40	2.56 2.70 2.84 2.96	3.07	3.18 3.26 3.35 3.42	3.49	3.55 3.60 3.65 3.68	3.71	3.74 3.74 3.76 3.74	3.71	3.640
3.650	2.37	2.54 2.69 2.84 2.97	3.09	3.20 3.30 3.39 3.47	3.54	3.62 3.67 3.72 3.76	3.81	3.83 3.84 3.85 3.84	3.80	3.650
3.660	2.35	2.52 2.68 2.84 2.98	3.10	3.23 3.34 3.45 3.54	3.63	3.69 3.77 3.82 3.87	3.90	3.94 3.96 3.97 3.94	3.89	3.660
3.670	2.33	2.50 2.67 2.83 2.99	3.13	3.26 3.38 3.49 3.60	3.70	3.79 3.86 3.92 3.98	4.04	4.08 4.09 4.09 4.06	4.02	3.670
3.680	2.30	2.48 2.66 2.83 2.99	3.15	3.29 3.43 3.56 3.67	3.79	3.88 3.97 4.06 4.11	4.20	4.22 4.26 4.25 4.22	4.14	3.680
3.690	2.28	2.46 2.65 2.82 3.00	3.16	3.32 3.47 3.61 3.75	3.87	4.00 4.10 4.20 4.27	4.33	4.38 4.42 4.40 4.36	4.28	3.690
3.700	2.25	2.44 2.63 2.81 2.99	3.17	3.34 3.51 3.68 3.82	3.96	4.10 4.23 4.33 4.45	4.52	4.59 4.59 4.61 4.55	4.42	3.700
3.710	2.23	2.41 2.61 2.80 2.99	3.18	3.36 3.54 3.71 3.88	4.05	4.20 4.35 4.48 4.59	4.70	4.77 4.81 4.78 4.72	4.58	3.710
3.720	2.19	2.39 2.58 2.77 2.97	3.17	3.36 3.55 3.75 3.94	4.11	4.28 4.44 4.60 4.75	4.85	4.95 4.97 4.93 4.86	4.65	3.720
3.730	2.16	2.35 2.55 2.75 2.94	3.14	3.35 3.55 3.74 3.93	4.14	4.34 4.51 4.71 4.85	4.98	5.06 5:08 5.07 4.94	4.72	3.730
3.740	2.13	2.32 2.51 2.71 2.91	3.11	3.31 3.51 3.72 3.94	4.14	4.33 4.51 4.72 4.85	5.01	5.09 5.14 5.08 4.91	4.69	3.740
3.750	2.09	2.28 2.47 2.66 2.85	3.05	3.25 3.47 3.66 3.86	4.08	4.26 4.45 4.64 4.81	4.92	5.01 5.00 4.96 4.76	4.52	3.750
3.760	2.05	2.23 2.42 2.60 2.79	2.98	3.18 3.36 3.57 3.75	3.94	4.14 4.32 4.48 4.63	4.77	4.81 4.80 4.69 4.55	4.27	3.760
3.770	2.01	2.18 2.36 2.54 2.72	2.90	3.08 3.26 3.43 3.61	3.78	3.95 4.10 4.25 4.37	4.46	4.50 4.48 4.36 4.18	3.96	3.770
3.780	1.97	2.13 2.30 2.46 2.63	2.80	2.96 3.13 3.28 3.43	3.59	3.71 3.86 3.97 4.05	4.12	4.12 4.09 3.96 3.78	3.56	3.780
3.790	1.92	2.08 2.23 2.38 2.54	2.69	2.83 2.97 3.10 3.24	3.36	3.48 3.57 3.67 3.72	3.76	3.73 3.67 3.55 3.38	3.21	3.790
3.800	1.88	2.02 2.16 2.30 2.44	2.57	2.69 2.81 2.93 3.03	3.13	3.21 3.29 3.35 3.39	3.41	3.36 3.27 3.15 3.01	2.84	3.800
3.810	1.83	1.96 2.09 2.21 2.33	2.45	2.55 2.65 2.74 2.84	2.91	2.98 3.04 3.06 3.09	3.07	3.02 2.92 2.79 2.65	2.51	3.810
3.820	1.78	1.90 2.01 2.12 2.23	2.32	2.42 2.50 2.58 2.64	2.71	2.75 2.77 2.81 2.79	2.76	2.70 2.59 2.48 2.34	2.21	3.820
3.830	1.73	1.83 1.94 2.03 2.12	2.21	2.28 2.34 2.41 2.45	2.50	2.54 2.56 2.57 2.55	2.49	2.42 2.31 2.19 2.06	1.94	3.830
3.840	1.68	1.77 1.86 1.95 2.02	2.09	2.15 2.21 2.25 2.29	2.33	2.35 2.36 2.36 2.32	2.25	2.17 2.07 1.94 1.82	1.72	3.840
3.850	1.62	1.71 1.79 1.86 1.92	1.98	2.03 2.07 2.11 2.14	2.16	2.18 2.18 2.16 2.12	2.05	1.95 1.84 1.72 1.60	1.51	3.850
3.860	1.57	1.65 1.72 1.78 1.83	1.87	1.91 1.95 1.98 2.00	2.02	2.03 2.02 2.00 1.94	1.86	1.75 1.63 1.52 1.41	1.32	3.860
3.870	1.52	1.59 1.65 1.70 1.74	1.78	1.81 1.84 1.86 1.88	1.89	1.88 1.87 1.83 1.78	1.68	1.57 1.45 1.34 1.24	1.16	3.870
3.880	1.47	1.53 1.58 1.62 1.66	1.68	1.71 1.74 1.75 1.76	1.77	1.76 1.74 1.70 1.63	1.53	1.41 1.29 1.18 1.09	1.02	3.880
3.890	1.43	1.47 1.52 1.55 1.58	1.61	1.62 1.64 1.65 1.66	1.66	1.65 1.62 1.56 1.49	1.38	1.26 1.14 1.04 0.95	0.89	3.890
3.900	1.38	1.42 1.45 1.48 1.50	1.52	1.54 1.55 1.56 1.57	1.56	1.54 1.50 1.44 1.35	1.24	1.12 1.00 0.90 0.83	0.77	3.900
3.910	1.33	1.37 1.39 1.42 1.43	1.45	1.46 1.47 1.48 1.48	1.47	1.44 1.40 1.33 1.22	1.11	0.98 0.88 0.79 0.71	0.66	3.910
3.920	1.29	1.32 1.34 1.36 1.37	1.39	1.39 1.40 1.40 1.40	1.38	1.35 1.29 1.21 1.10	0.98	0.86 0.75 0.67 0.61	0.56	3.920
3.930	1.25	1.27 1.29 1.30 1.31	1.32	1.33 1.33 1.33 1.32	1.30	1.26 1.19 1.09 0.97	0.85	0.73 0.64 0.57 0.51	0.47	3.930
3.940	1.20	1.22 1.24 1.25 1.26	1.26	1.27 1.27 1.27 1.25	1.22	1.17 1.08 0.97 0.85	0.72	0.62 0.54 0.47 0.43	0.39	3.940
3.950	1.16	1.18 1.19 1.20 1.21	1.21	1.21 1.21 1.20 1.18	1.14	1.06 0.96 0.84 0.71	0.60	0.51 0.43 0.38 0.34	0.31	3.950
3.960	1.13	1.14 1.15 1.16 1.16	1.16	1.16 1.15 1.14 1.10	1.04	0.95 0.83 0.70 0.57	0.48	0.40 0.34 0.30 0.26	0.24	3.960
3.970	1.09	1.10 1.11 1.11 1.11	1.11	1.11 1.09 1.07 1.01	0.92	0.80 0.66 0.54 0.43	0.35	0.29 0.25 0.22 0.19	0.18	3.970
3.980	1.06	1.06 1.06 1.06 1.06	1.06	1.05 1.03 0.97 0.87	0.73	0.60 0.47 0.37 0.29	0.23	0.19 0.16 0.14 0.12	0.11	3.980
3.990	1.02	1.03 1.03 1.04 1.03	1.00	0.96 0.87 0.74 0.58	0.44	0.32 0.24 0.18 0.14	0.11	0.09 0.08 0.07 0.06	0.06	3.990
4.000	0.0	0.0 0.0 0.0 0.0	0.0	0.0 0.0 0.0 0.0	0.0	0.0 0.0 0.0 0.0	0.0	0.0 0.0 0.0 0.0	0.0	4.000
	1000	1050.1100.1150.1200	1250	1300.1350.1400.1450	1500	1550.1600.1650.1700	1750	1800.1850.1900.1950	2000.	

TABLE DE CORRECTION

3.6 V_{Pu} 4.0

pour $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$

$V_{Pu} = 4 - 2x/y$

ANNEXE III VALEURS DE $\frac{1}{2}\frac{\partial \ln P_{O2}}{\partial \ln x}$ POUR $(U_{1-y}Pu_y)O_{2-x}$ EN FONCTION DE LA VALENCE DU PLUTONIUM

TEMPERATURES °C

	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500	1550	1600	1650	1700	1750	1800	1850	1900	1950	2000	
3.200	6.26	6.40	6.53	6.65	6.77	6.87	6.98	7.07	7.15	7.22	7.31	7.34	7.41	7.38	7.38	7.33	7.22	7.08	6.88	6.66	6.38	3.200
3.210	6.01	6.14	6.27	6.39	6.51	6.62	6.72	6.82	6.91	6.98	7.06	7.11	7.14	7.17	7.16	7.13	7.05	6.91	6.74	6.56	6.30	3.210
3.220	5.77	5.91	6.04	6.16	6.27	6.39	6.49	6.58	6.66	6.74	6.82	6.88	6.93	6.96	6.96	6.94	6.88	6.77	6.63	6.44	6.22	3.220
3.230	5.56	5.69	5.82	5.95	6.06	6.16	6.26	6.36	6.45	6.53	6.60	6.67	6.71	6.75	6.76	6.76	6.70	6.61	6.50	6.32	6.12	3.230
3.240	5.36	5.49	5.61	5.74	5.85	5.95	6.05	6.15	6.23	6.31	6.39	6.46	6.51	6.56	6.58	6.56	6.54	6.47	6.35	6.22	6.03	3.240
3.250	5.17	5.31	5.43	5.55	5.65	5.76	5.86	5.95	6.04	6.13	6.20	6.26	6.32	6.35	6.38	6.38	6.37	6.32	6.23	6.09	5.94	3.250
3.260	5.00	5.13	5.25	5.37	5.48	5.58	5.68	5.76	5.85	5.93	6.01	6.08	6.11	6.19	6.20	6.21	6.19	6.16	6.09	5.96	5.83	3.260
3.270	4.83	4.96	5.08	5.20	5.30	5.40	5.50	5.59	5.68	5.74	5.82	5.89	5.95	5.99	6.02	6.03	6.03	6.01	5.94	5.84	5.72	3.270
3.280	4.68	4.81	4.93	5.04	5.14	5.24	5.34	5.42	5.50	5.58	5.65	5.71	5.77	5.82	5.85	5.88	5.87	5.85	5.79	5.72	5.60	3.280
3.290	4.54	4.66	4.78	4.89	4.99	5.09	5.17	5.26	5.34	5.42	5.48	5.55	5.60	5.65	5.69	5.70	5.71	5.69	5.66	5.59	5.50	3.290
3.300	4.40	4.53	4.64	4.74	4.84	4.94	5.03	5.10	5.19	5.26	5.33	5.38	5.43	5.49	5.52	5.54	5.56	5.54	5.50	5.46	5.37	3.300
3.310	4.28	4.40	4.51	4.61	4.71	4.80	4.88	4.96	5.04	5.10	5.18	5.24	5.28	5.33	5.37	5.39	5.41	5.39	5.37	5.32	5.24	3.310
3.320	4.16	4.27	4.38	4.48	4.57	4.66	4.74	4.82	4.89	4.96	5.02	5.08	5.14	5.18	5.22	5.25	5.26	5.26	5.24	5.19	5.14	3.320
3.330	4.04	4.16	4.26	4.36	4.45	4.53	4.61	4.69	4.76	4.83	4.88	4.94	4.99	5.04	5.08	5.10	5.12	5.11	5.10	5.06	5.00	3.330
3.340	3.93	4.05	4.15	4.24	4.33	4.42	4.49	4.56	4.63	4.69	4.76	4.81	4.85	4.90	4.93	4.96	4.98	4.98	4.97	4.94	4.89	3.340
3.350	3.83	3.94	4.04	4.14	4.22	4.30	4.37	4.44	4.51	4.57	4.62	4.68	4.73	4.77	4.80	4.83	4.85	4.85	4.85	4.81	4.77	3.350
3.360	3.74	3.84	3.94	4.03	4.11	4.19	4.26	4.33	4.39	4.45	4.50	4.55	4.60	4.64	4.67	4.70	4.71	4.72	4.71	4.70	4.67	3.360
3.370	3.65	3.75	3.85	3.93	4.01	4.09	4.16	4.22	4.28	4.34	4.39	4.43	4.48	4.52	4.55	4.58	4.59	4.61	4.60	4.58	4.55	3.370
3.380	3.56	3.66	3.76	3.84	3.92	4.00	4.06	4.12	4.18	4.23	4.29	4.33	4.36	4.40	4.44	4.46	4.48	4.48	4.48	4.47	4.44	3.380
3.390	3.48	3.58	3.67	3.75	3.83	3.90	3.97	4.03	4.08	4.13	4.18	4.22	4.27	4.30	4.33	4.35	4.37	4.38	4.38	4.37	4.35	3.390
3.400	3.40	3.50	3.59	3.67	3.75	3.81	3.87	3.93	3.98	4.03	4.09	4.12	4.16	4.19	4.22	4.24	4.26	4.28	4.28	4.28	4.25	3.400
3.410	3.33	3.43	3.52	3.59	3.67	3.73	3.79	3.85	3.90	3.94	3.99	4.03	4.07	4.10	4.13	4.15	4.16	4.18	4.19	4.18	4.17	3.410
3.420	3.26	3.36	3.44	3.52	3.59	3.66	3.71	3.77	3.82	3.86	3.90	3.94	3.97	4.01	4.04	4.06	4.08	4.09	4.09	4.09	4.07	3.420
3.430	3.19	3.29	3.38	3.45	3.52	3.58	3.64	3.69	3.74	3.79	3.83	3.86	3.90	3.93	3.95	3.98	3.99	4.01	4.01	4.01	4.00	3.430
3.440	3.13	3.23	3.31	3.39	3.46	3.52	3.58	3.62	3.67	3.72	3.76	3.79	3.82	3.85	3.87	3.90	3.92	3.93	3.93	3.93	3.92	3.440
3.450	3.07	3.17	3.25	3.33	3.40	3.46	3.51	3.56	3.60	3.65	3.68	3.72	3.75	3.77	3.80	3.82	3.84	3.85	3.86	3.87	3.85	3.450
3.460	3.01	3.11	3.20	3.27	3.34	3.40	3.45	3.50	3.54	3.59	3.62	3.65	3.68	3.71	3.74	3.76	3.77	3.78	3.80	3.80	3.79	3.460
3.470	2.96	3.06	3.15	3.22	3.29	3.34	3.40	3.45	3.49	3.53	3.57	3.60	3.63	3.66	3.68	3.70	3.71	3.72	3.73	3.73	3.72	3.470
3.480	2.91	3.01	3.10	3.17	3.24	3.30	3.35	3.39	3.44	3.47	3.51	3.55	3.57	3.60	3.62	3.63	3.66	3.67	3.68	3.68	3.67	3.480
3.490	2.86	2.97	3.05	3.13	3.19	3.25	3.30	3.35	3.39	3.44	3.47	3.49	3.53	3.55	3.58	3.60	3.61	3.62	3.63	3.63	3.63	3.490
3.500	2.82	2.92	3.01	3.09	3.15	3.21	3.27	3.31	3.35	3.39	3.43	3.46	3.49	3.51	3.54	3.55	3.57	3.58	3.59	3.58	3.59	3.500
3.510	2.78	2.88	2.97	3.05	3.12	3.18	3.23	3.27	3.32	3.35	3.39	3.42	3.45	3.47	3.49	3.51	3.53	3.54	3.55	3.55	3.55	3.510
3.520	2.74	2.85	2.94	3.01	3.09	3.14	3.20	3.24	3.29	3.33	3.36	3.39	3.42	3.44	3.47	3.48	3.50	3.51	3.52	3.52	3.51	3.520
3.530	2.70	2.81	2.90	2.98	3.05	3.12	3.17	3.22	3.26	3.30	3.33	3.37	3.40	3.41	3.44	3.46	3.47	3.49	3.50	3.49	3.49	3.530
3.540	2.67	2.78	2.87	2.96	3.03	3.09	3.15	3.20	3.24	3.28	3.32	3.35	3.37	3.40	3.43	3.44	3.46	3.47	3.47	3.47	3.47	3.540
3.550	2.63	2.75	2.85	2.93	3.01	3.07	3.13	3.18	3.22	3.26	3.30	3.33	3.36	3.39	3.41	3.43	3.44	3.46	3.46	3.46	3.46	3.550
3.560	2.60	2.72	2.82	2.91	2.99	3.06	3.12	3.17	3.22	3.26	3.29	3.33	3.36	3.38	3.40	3.43	3.44	3.45	3.45	3.46	3.45	3.560
3.570	2.57	2.69	2.80	2.89	2.97	3.05	3.11	3.16	3.21	3.25	3.29	3.32	3.36	3.38	3.41	3.42	3.44	3.45	3.46	3.46	3.46	3.570
3.580	2.54	2.67	2.78	2.88	2.96	3.04	3.11	3.16	3.22	3.25	3.30	3.33	3.36	3.40	3.42	3.44	3.46	3.46	3.47	3.47	3.46	3.580
3.590	2.52	2.65	2.76	2.87	2.96	3.04	3.11	3.16	3.22	3.27	3.31	3.35	3.38	3.41	3.43	3.45	3.47	3.49	3.49	3.49	3.48	3.590
3.600	2.49	2.63	2.75	2.86	2.95	3.04	3.11	3.18	3.23	3.29	3.33	3.36	3.41	3.44	3.46	3.48	3.50	3.52	3.52	3.52	3.50	3.600
	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500	1550	1600	1650	1700	1750	1800	1850	1900	1950	2000	

V_{Pu}

TABLE DE CORRECTION

3.2 V_{Pu} 3.6

BIBLIOGRAPHIE

[1] C.OTTER, D.CALAIS, L.ARLES
Rapport CEA, N.T. 145 (1976)

[2] R.L.GIBBY
JNM 38, 2, 163 (1971)

[3] J.C.WEILBACHER
Thèse Paris VI (1972)

[4] C.LUDWIG
Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften in Wien,
20 (1856) 539

[5] C.SORET
Arch.Sci.Phys.Nat.Genève, 2 (1879) 48, 4 (1880) 209
Compte-rendus Acad.Sci.Paris, 91 (1880) 289

[6] D.ENSKOG
Bermerkungen zu emer Fundamentalgleichung in der kinetischen
Gas-theorie, Phys.Z. 12, 533 (1911)

[7] S.CHAPMAN
On the partial separation by thermal diffusion of gases of
equal molecular weight, Phil.Mag.34, 146 (1917)

[8] S.CHAPMAN, F.W.DOOTSON
A note on thermal diffusion. Phil, Mag.33, 248 (1917)

[9] Y.ADDA, J.PHILIBERT
La diffusion dans les solides - P.U.F. (1966)

[10] K.WIRTZ, J.W.HIBY
Z.Physik.(1943), 44, 221

[11] L.A.GIRIFALCO
Phys.Rev.(1962), 128, 2630

[12] A.B.LIDIARD
Mass transfert along a temperature gradient
Proc.IAEA.Symp.Thermodynamic Nucl.Materials
Vienna, Vol.2 (1966) p.3

[13] M.GERL
Contribution au calcul des forces agissant sur une impureté
d'un métal soumis à un gradient de température
J.Phys.Chem.Solids Pergamon Press 1967, Vol.28, p.725-

[14] F.A.NICHOLS
Transport phénomena in nuclear fuels under severe temperature
gradients.
J.M.N. 84 (1979) - 1 -

[15] M.H.RAND, L.E.J.ROBERTS
Thermodynamics, vol.I, IAEA, Vienna (1965) p.3

[16] T.L.MARKIN, R.H.RAND
Thermodynamics of Nucl.Mat.(1967), IAEA
Vienna (1968), p.637

[17] E.A.AITKEN, R.E.FRYXELL
Trans.ANS 8 (1965)

[18] R.E.FRYXELL, E.A.AITKEN
JNM 30 (1969), p.50

[19] J.A.CHRISTENSEN
Battelle Northwest U.S.A.
Report BNWL 536 (1967)

[20] J.A.CHRISTENSEN
Battelle Northwest U.S.A.
Report BNWM 1202 (1969)

[21] E.A.AITKEN, C.N.CRAIG, S.K.EVANS
JNM 30 (1969), p.57

[22] M.G.ADAMSON, R.F.A.CARNEY
AERE R 6830
UKAEA Harwell (Oct.72)

[23] M.G.ADAMSON, R.F.A. CARNEY
JNM 54 (1974) 121

[24] E.A.AITKEN
JNM 30 (1969) 62

[25] S.K.EVANS, E.A.AITKEN
GEAP 14035 (Janv.75)

[26] D.R.OLANDER
JNM 47 (1973) 113-116

[27] M.BOBER, C.SARI, G.SCHUMACHER
JNM 39 (1971) 265

[28] C.SARI, G.SCHUMACHER
Thermodynamics of Nucl.Mat.1974, IAEA
Vienne (1975) p.73

[29] C.SARI, G.SCHUMACHER
J.N.Techn.vol.23 (Sept.1975) p.253

[30] F.QUICK, C.SARI
JNM 47 (1973) 219

[31] M.BOBER, G.SCHUMACHER
Advances in Nucl.Science and Technology
Vol.7, chap.2 (1973)

[32] C.SARI, G.SCHUMACHER
JNM 61 (1976) 192

[33] F.D'ANNUCCI, C.SARI, G.SCHUMACHER
Seebeck effect in $(UPu)O_{2+}$ and its influence on oxygen migration
IAEA Intern.Symp.on thermodynamics of Nucl.Mzt.
IAEA SM 236/25 Jülich 29/1-2/2/1979

[34] D.I.R. NORRIS
JNM 68 (1977) 13

[35] M.SUGISAKI, S.SATO, M.FURUYA
JNM 97 (1981) 79-87

[36] F.SCHMITZ, G.DEAN, M.HALACHMY
JNM 40 (1971) 325

[37] J.R.SIMS, R.N.BLUMENTHAL
High Temp. Sci.8 (1976) 99-128

[38] E.R. GARDNER, T.L.MARKIN, R.STREET
J.Inorg.Nucl.Chem.(1965) Vol.27, p.541-551

[39] D.J.BEVAN, J.KORDIS
J.Inorg. Nucl.Chem. 26 (1964) 1509

[40] J.S.NADEAU
J.of Am.Ceram.Soc.52, 1 (1969)

[41] R.K.EDWARDS, A.E.MARTIN
Thermodynamics.Vol.1 (IAEA Vienna 1965) vol.2

[42] C.SARI, U.BENEDICT, M.BLANK
JNM 35 (1970) 267

[43] P.E.POTIER
IAEA-PL-463/7 (1972)

[44] R.LORENZELLI, B.TOUZELIN
JNM 95 (1980) 290-302

[45] B.T.WILLIES
Nature 197 (1963) p.755
Proc.Royal Soc.London A 274 (1963) p.122
J.Phys. (Paris) 25 (1964) p.431

[46] C.R.CATLOW
Proc.Royal.Soc.London A 353 (1977) 533-561

[47] M.DE FRANCO, J.P.GATESOUPE
Plutonium and other actinides - BADEN-BADEN 1975 - 1976
North Hollandpublishing company, Amsterdam.

[48] F.SCHMITZ, A.MARAJOFSKY
Thermodynamics of nuclear material 1974. IAEA, Vienne (1975) 457
+ L.MANES, B.MANES-POZZI
Plutonium and other actinides, BADEN-BADEN 1975

[49] JP.TRAVERSE, R.FLAMAND
Conf.on chemical thermodynamic, Vienne, 1973

[50] R.DUCROUX, M. FROMONT, Ph. JEAN BAPTISTE, A.PATTORET
JNM 92 (1980) 325-333

[51] WAGNER et KIUKKOLA

J. electrochem. Soc. 104 (1957) 379

[52] P.FABRY
Thèse de spécialité, Grenoble (1970)

[53] P. FABRY, M. KLEITZ, C.DESPORTES
Journal of solid state chemistry 5, 1-10 (1972)

[54] HLADIK J.
Physics of electrolytes
Academic Press London and New York 1972

[55] P. FABRY
Thèse Grenoble, Avril 1976

[56] R.DUCROUX, Ph. JEAN BAPTISTE
Mesure du potentiel d'oxygène dans le système $U_{0.7}Ce_{0.3}O_{2\pm x}$ à l'aide d'une mini sonde à électrolyte solide
JNM 97 (1981) 333-336

[57] MARKIN et Mc IVER Proc. of 3rd Intern. Conf. on Pu

London (1967)

[58] S.R. de GROOT, P.MAZUR
North Holland 1963 - non equilibrium thermodynamics
Y.ADDA, J.PHILIBERT
PUF 1966.La diffusion dans les solides

[59] FITTS
Non equilibrium thermodynamics
Mc GRAW HILL, 1962

[60] M.DE FRANCO, J.P.GATESOUPE
The thermodynamic properties of $(UPu)O_{2-x}^{+}$ described by a cluster model
Plutonium and other actinides. Edts J.Blank et R.Linder
1976 North Holland publishing company Amsterdam.

[61] C.WAGNER
Progres in solid state chemistry, vol.7 (1972)

[62] F.MILLOT, P.GERDANIAN
The measurement of thermo and electrotransport in fluorite oxides
JNM 92 (1980) 257-261

[63] M.BOBER, S.DORNER, G.SCHUMACHER
IAEA-SM-173/52
Symposium on fuel and fuel element, Brussels July 2-6, 1973

[64] S.BAYOGLU
Thèse orsay 1981, juillet

[65] P.CHEREAU, J.F.WADIER
JNM 46 (1973)
Thèse Orsay, Série A n° 956, 1971

[66] M.S.CARSLAW, J.C.JAEGER
Conduction of heat in solids. Oxford University Press

[67] A.S.BAYOGLU, R.LORENZELLI
JNM 79, 1979, 437-438

[68] DIR. NORRIS, S.C.COLEMAN; P.KAY
Rapport CEGB RD/BIN 4357

[69] S.K. EVANS, E.A.AITKEN
Rapport GEAP 14036, janvier 1975

[70] FOULETIER J. Thèse de Docteur es Sciences Physiques

JUIN 1976 INPG Grenoble.

Manuscrit reçu le 10 novembre 1982

Vu et approuvé

ORSAY, le 23 juin 1982

Les Membres du Jury

RESUME : ETUDE DE LA THERMODIFFUSION DE L'OXYGENE DANS (UCe) O_{2-x}

La redistribution de l'oxygène dans l'oxyde mixte $(U_{0,7}\ Ce_{0,3})\ O_{2-x}$ sous gradient thermique a été étudiée en laboratoire, en vue d'en appliquer les résultats au combustible nucléaire (UPu) O_{2-x}.

Les échantillons, constitués de cylindres d'oxyde fritté, sont soumis à un gradient thermique axial de l'ordre de 400°C/cm, pour des températures maximales de 1300°C. L'originalité du dispositif réside dans le suivi en continu de l'activité de l'oxygène en partie froide, au moyen d'une mini-jauge à électrolyte solide (ThO_2 - Y_2O_3).

Nos expériences ont montré une migration rapide de l'oxygène en partie froide. La confrontation des résultats, avec un calcul élaboré sur la base de la thermodiffusion de l'oxygène en phase solide, montre un accord satisfaisant. La chaleur de transport mesurée pour des échantillons sans gainage métallique est de : (7,2 ± 0,5)Kcal/mole. Un gainage métallique fait apparaître un terme supplémentaire Qe, attribué à un phénomène d'électrotransport.

L'application du modèle utilisé au cas de la redistribution radiale de l'oxygène dans (UPu) O_{2-x} semble convenir en début de vie du combustible pour Q = (20 ± 5)Kcal/mole

=-=-=-=-=-=-=-=-=